# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи

# МЕЛЕХИНА ВАЛЕРИЯ ГРИГОРЬЕВНА

# Фотоциклизация дигетарилэтенов с гидроксильными группами у реакционных центров как удобный метод синтеза поликонденсированных продуктов

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: д.х.н., проф. Краюшкин М. М.

Москва - 2019

# Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	- 3
Введение	- 4
1. Литературный обзор	- 8
1.1. Фотоциклизация дигетарилэтенов (терариленов) с последующим	
элиминированием уходящих групп	- 8
1.2. Синтез дигетарилэтенов с азотсодержащим "мостиком" и гидроксильной гру	ппой
при реакционном центре	-32
1.2.1. Синтез производных пиррола и индола	-32
1.2.2. Получение производных имидазола	-42
1.2.3. Синтез производных тиазола	-48
2. Обсуждение результатов	-51
2.1. Синтез исходных дигетарилэтенов с гидроксильными группами у	
реакционных центров	-51
2.1.1. Дигетарилэтены с пиррольным "мостиком"	-51
2.1.2. Дигетарилэтены с пирролопиримидиновым и индольным "мостиками"	-52
2.1.3. Дигетарилэтены с имидазопиридиновым и имидазолоновым "мостиками"	, -55
2.1.4. Дигетарилэтены с имидазольным "мостиком"	-57
2.1.5. Синтез дигидропирролонов и пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дионов	-60
2.2. Фотоциклизация дигетарилэтенов – как метод синтеза полициклических	
ароматических соединений	-64
2.3. Поиск флуоресцирующих соединений для устройств оптической архивной па	имяти
	-71
2.4. Биологическая активность синтезированных дигетарилэтенов	-79
3. Экспериментальная часть	-81
3.1. Экспериментальная часть к разделу 2.1	-81
3.2. Экспериментальная часть к разделам 2.2 и 2.3	-122
3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.4	-140
4. Выводы	-142
5. Список литературы	-143
6. Приложение	-156

# Список сокращений и условных обозначений

- ДГЭ дигетарилэтены
- ФЦ фотоциклизация

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

РСА – рентгеноструктурный анализ

HSQC – 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C гетероядерная корреляция на ближних константах

НМВС - 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>С гетероядерная корреляция на дальних константах

MW – микроволновое излучение

- UV УФ-облучение
- vis видимый свет
- LG уходящая группа

solvent-free – реакции без растворителя

base – основание

cat. – катализатор

reflux - кипячение с обратным холодильником

DBU – диазабициклоундецен

DCM – дихлорметан

DCE – дихлорэтан

Et<sub>3</sub>N - триэтиламин

*t*-BuOH – 2-метил-пропанол-2

DMF – диметилформамид

ТРАВ – тетрапропиламмония бромид

NMP – *N*-метил-2-пирролидон

ДМСО – диметилсульфоксид

ТFА – трифторуксусная кислота

MeCN – ацетонитрил

EtOH- этанол

МеОН – метанол

АсОН – уксусная кислота

DMAP – *N*,*N*-диметиламинопиридин

NBS – *N*-бромсукцинимид

*m*-СРВА – *мета*-хлорбензойная кислота

ТЕМРО – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил

## Введение.

#### Актуальность темы.

Фотохимические реакции широко применяются в тонком органическом синтезе и промышленности для получения веществ, которые сложно, а зачастую и невозможно, синтезировать с помощью традиционных химических превращений. В последнее время они активно используются для создания практически важных материалов и устройств различного назначения, таких, например, как элементы оптической памяти, молекулярные переключатели, солнечные батарей и т.д. В этой связи поиск новых «точек роста» для экологически чистых фотохимических процессов с целью создания новых полифункциональных материалов, разработка а также управляемых светом препаративных методов синтеза сложных органических молекул являются актуальными задачами на стыке современной органической химии и фотохимии.

Ранее в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН было показано, что УФ-облучение соединений **I**, содержащих двойную связь с вицинальными ацильным и фурановым циклом (3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент) приводит к их рециклизации и образованию флуоресцирующих продуктов **II**, которые представляют интерес в качестве элементов оптической памяти.



Подобная фотоциклизация, хотя и позволила решить ряд прикладных проблем, тем не менее в силу некоторых недостатков, не стала методом синтеза поликонденсированных продуктов. В связи с этим, представлялось целесообразным продолжить поиск процессов, которые с одной стороны могли бы стать общим удобным методом синтеза полициклических ароматических систем, а с другой стороны – обеспечить синтез соединений, перспективных как для устройств оптической памяти, так и для других целей.

Наше внимание привлекли тандемные реакции 6π-электроциклической фотоциклизации/элиминирования 1,2-диарилэтенов **III** (в последнее время в литературе используют также название "терарилены"), содержащих при реакционном центре гидроксильную группу в качестве заместителя.



УФ-облучение таких соединений приводит к промежуточным веществам IV, которые в результате элиминирования молекулы воды образуют стабильные полициклические ароматические продукты V. Учитывая обширную комбинаторику, связанную с наличием самых разнообразных фрагментов в исходных структурах, можно говорить о возможности разработки на основе ФЦ общего эффективного метода синтеза функционально замещенных полиароматических (гетероароматических) соединений. В литературе известно всего лишь несколько примеров подобной реакции с частными подходами к получению исходных гидроксилсодержащих веществ. На данном этапе работы мы ограничивались синтезом и исследованием свойств дигетарилэтенов (терариленов) с азотсодержащими "мостиками".

# Целями диссертационного исследования являлись:

- разработка общих подходов к синтезу дигетарилэтенов (терариленов) с гидроксильными группами у реакционного центра;

- изучение поведения этих веществ при УФ-облучении и создание препаративного метода получения поликонденсированных продуктов;

- исследование практического потенциала полученных соединений.

<u>Научная новизна и практическая значимость.</u> Предложен общий подход к синтезу дигетарилэтенов с азотсодержащими "мостиками" и гидроксильными группами у реакционного центра на основе конденсаций с участием арилглиоксалей. Разработан метод синтеза неизвестных ранее 1,2-дикетонов с 3-гидроксипиран-4-оновым фрагментом, открывающий доступ к различным гетероциклическим системам.

Изучено взаимодействие *N*-(2-арил)-1-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2*H*-пиран-3-ил)оксоэтил)ацетамидов с аминами и предложен метод синтеза неизвестных ранее производных пирроло[3,4-*b*]пиридин-4,5-дионов.

Исследовано поведение синтезированных дигетарилэтенов (терариленов) при УФоблучении. Показано, что фотоциклизация терариленов, содержащих 1,3,5гексатриеновые системы и гидроксильные группы у реакционных центров носит довольно общий характер, что позволяет считать ее эффективным препаративным методом синтеза полициклических ароматических соединений.

5

Обнаружена неожиданная фотохимическая трансформация производных имидазола с 5-гидрокси-2-метил-4*H*-пиран-4-оновым фрагментом, позволившая разработать метод синтеза неизвестных ранее имидазо[1.5-*a*]пиридин-5,8-дионов.

Проведены исследования спектрально-флуоресцентных свойств синтезированных веществ. Продемонстрировано, что как исходные терарилены, содержащие кумариновые фрагменты, так и продукты их фотоциклизации являются флуоресцентами. Установлена фотоиндуцированная флуоресценция производных имидазол-2-онов, содержащих в своей структуре фрагменты 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она и 5,5-диметилциклогексан-1,3-диона, в то время как исходные дигетарилэтены не обладали люминесценцией, что свидетельствует о целесообразности их дальнейшего изучения в качестве элементов оптической памяти.

Показано, что ряд терариленов с пиррольным и 4,5,6,7-тетрагидроиндольным мостиками являются ингибиторами протеинкиназ и проявляют антибактериальные свойства.

**Публикации.** По результатам проведенных исследований опубликовано 6 статей в журналах, включенных в международные базы цитирования Scopus и Web of Science (5 из которых по теме диссертации), а также 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2016), VII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2017), Всероссийской конференции молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений» (Уфа, 2017), Всероссийской молодежной конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск-Шерегеш, 2018), The International Conference on Pure and Applied Chemistry (Mauritius, 2018), V международной научной конференции «Успехи синтеза И комплексообразования» (Москва, 2019), 20th Tetrahedron Symposium (Bangkok, Thailand, 2019), International conference "Catalysis and organic synthesis" (Москва, 2019)

<u>Личный вклад автора.</u> Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по синтезу и фотоциклизации 1,3,5-гексатриеновых систем с уходящими группами при реакционном центре. Соискатель самостоятельно выполняла описанные в диссертации химические эксперименты, устанавливала строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывала и интерпретировала полученные результаты. Диссертантка также

6

осуществляла апробацию работ на конференциях и выполняла подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Структура и объем работы. Материал диссертации изложен на 158 страницах и включает 15 рисунков, 4 таблицы и 125 схем. Работа состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора из двух разделов, посвященных фотоциклизации ДГЭ (терариленов) с последующим элиминированием уходящих групп и синтезу исходных азотсодержащих терариленов с гидроксильной группой при реакционном центре, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, состоящего из 138 наименований.

# 1. Литературный обзор.

# 1.1. Фотоциклизация дигетарилэтенов (терариленов) с последующим элиминированием уходящих групп

Работы, связанные с фотохимическими циклизациями органических соединений, сопровождающимися отщеплением уходящих групп, широко используются в синтетической практике и далеко не ограничиваются изучением стильбеноидов или дигетарилэтенов. Их классификация и различные приложения обобщены в обзоре [1]. В качестве примера разнообразия этих процессов сошлемся на цикл исследований М. Стейнмеца [2-4], где упоминается, например, синтез производных **1** с широким набором различных уходящих групп, фотолиз которых в течение нескольких часов приводил к образованию фотопродуктов **2** практически с количественными выходами (схема 1).



Схема 1

Имя Мэллори (Frank B. Mallory) связано с развитием представлений о целой серии фотореакций стильбенов, *о*-терфениленов и родственных структур (**3**, **4**), которые претерпевают внутримолекулярную циклизацию с промежуточным образованием дигидрофенантреновой системы (**5**) (схема 2).





Фотохимическое превращение стильбена **3** в фенантрен **6** (схема 2,  $R^1 = R^2 = H$ ) было обнаружено в 1930-х годах и с тех пор обросло массой аналогичных процессов. Эта реакция протекает через *транс-цис* измеризацию (**3**  $\leftarrow$  **4**) с последующим электроциклическим замыканием в соответствии с правилом Вудварда-Гоффмана в *транс-4a*,4*b*-дигидрофенантрен (**5**) - промежуточный продукт, который в конечном итоге превращается в фенантрен с формальной потерей H<sub>2</sub>, облегчаемой наличием атмосферного кислорода. В качестве окислителя Мэллори предложил использовать иод, что сделало реакцию препаративной и называемой с того времени его именем [5].

Последующая нейтрализация высоко реактивного вещества НІ в реакции Мэллори осуществляется добавлением эпоксидов или ТГФ [6]. Используются и такие более мягкие окислители как дифенилдиселенид [7] или соли меди [8].

В последнее время все большее внимание привлекает поведение при фотооблучении «стильбеноидов» с функциональными группами в качестве **X**, такими как галогены, эфиры и т.д. Синтетический потенциал подобных превращений трудно переоценить. Предлагаемый ниже обзор дает общее представление об объектах проводящихся исследований, их реакционной способности, свойствах продуктов и перспективах использования.

Традиционными объектами изучения ФЦ являются стильбены и их превращения [13]. Находящиеся первоначально в виде фотостационарной смеси E и Z изомеров (7, 8) [9] стильбены, претерпевают при УФ-облучении циклизацию в дигидрофенантрены 9. Незамещенные диарилэтилены (X = H) в присутствии окислителей, включая кислород воздуха, превращаются в фенантрены 10 [14-16]. Отщепление уходящих групп X происходит либо спонтанно, либо в присутствии катализаторов. Это – один из наиболее эффективных методов создания трициклических ароматических систем (схема 3).



Схема 3

Схема 4 демонстрирует, в частности, процесс фотолиза стильбенов **11** с отщеплением *орто*-метокси группы [17-18]. В присутствии кислорода воздуха авторы фиксируют также и образование небольшого количества побочного продукта **12**.



Подобный метод формирования фенантреновых производных носит общий характер и применим для стильбенов с разным положением заместителей. Так, в публикации [19] описано УФ-облучение в присутствии DBU различных "стильбеноидов" 13, в которых легко уходящая тозильная группа (Ts) располагалась в этиленовом фрагменте (схема 5).





Помимо арилов с -OMe и -CO<sub>2</sub>Me группами, этиленовые мостики "стильбеноидов" были также связаны с фурановым и пиррольным циклами. Наиболее типичные примеры синтезов "фенантреноидов" приведены на схеме 6. Их выходы после оптимизации составляли по данным авторов от 86 до 100% в зависимости от оснований (DBU, Et<sub>3</sub>N или CaCO<sub>3</sub>) и растворителей (THF, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или MeOH) при продолжительности облучения от 10 до 25 часов. Обращает на себя внимание тот факт, что при отсутствии оснований процесс останавливался на стадии установления стационарного равновесия между таутомерами (открытой и закрытой формой) и образования фенантренов не наблюдалось.



Вместе с тем, добавление  $I_2$  как окислителя позволяло осуществить реакции, причем выходы продуктов доходили до 80% при высокой селективности процессов: во всех случаях происходило отщепление тозильной группы с сохранением метокси- и даже тозилокси-функций, что свидетельствует как об эффективности фотоциклизации как метода синтеза фенантренов и родственных им структур, так и о возможности регулирования его направления.

В вышеприведенных примерах ФЦ, естественно, реализовывалась в тех случаях, когда субстраты находились в Z-конформациях, тогда как предпочтительными для смеси Е-конформации. таутомеров являются именно Перевод в первую требует дополнительного расхода энергии, что может привести к нежелательной трансформации различных фрагментов молекулы. В связи с этим, совершенно очевидным шагом явилось желание исследователей уйти от Е-конформаций стильбеноидов, встроив их двойные связи в циклические структуры, обеспечив, тем самым предпочтительные для фотоциклизации Z-конформации. При этом в качестве уходящих групп использовались самые разнообразные функциональные заместители: атомы галогенов, простые и сложные эфиры, гидроксильная группа и т.д. Примером такого подхода является, в частности, публикация, в которой приведены сведения о поведении терариленов 14-16 при ультрафиолетовом облучении, приводящем в ряде случаев к поликонденсированным продуктам 17 [20]. Различные производные тиофена зарекомендовали себя как универсальные строительные блоки для фотоники, в частности, для OLEDob, элементов солнечных батарей, органических полевых транзисторов (OFET) и т.д. (схема 7) [21-25].



Схема 7

Предварительные данные свидетельствовали об отсутствии ФЦ трицикла 14 при облучении светом с  $\lambda$ =254 и 300 нм. Аналогичные результаты были получены для дигидротиофена 15. На этом фоне настоящим прорывом стала успешная фотоциклизация тиофена 16 в нейтральной смеси бензол - ацетон 1:1 ( $\lambda$  =300 нм, время 0,5 – 2 часа, выходы продуктов фотолиза 17 от 51% до 67%) (схема 8).



Схема 8

В реакцию фотолиза успешно вводились также хлориды **18-20**, полученные в присутствии катализаторов кросс-сочетания из бромида **21**. При этом заместители сохранялись в их положениях в ароматических циклах (схема 9).



Схема 9

Накопленный опыт был распространен на тиофены **22-29**, с заместителями не в хлорбензольных, а в соседних ароматических циклах. Все они были синтезированы из бромида **30**, полученного, в свою очередь, реакцией кросс-сочетания из относительно доступного производного **31** (схема 10).



Схема 10

Как в предыдущих случаях, ФЦ *пара*-замещенных (X = OMe, CF<sub>3</sub>, F) 3фенилтиофенов **22-24** протекала гладко, приводя к единственным региоизомерам **30**, **31** и **3**2, тогда как облучение веществ **25-27** давало смеси продуктов, как правило, близких к 1:1 (схема 11).



Схема 11

Стерические факторы, естественно, играли для 3,4-диарилзамещенных тиофенов существенную роль. Так, соотношение фотопродуктов **33** и **34**, оказалось равным 15:85, что в целом, коррелирует с данными об электрофильном замещении 2-замещенных нафталинов [26] (схема 12).



Схема 12

При этом принципиально важно отметить отсутствие изотопного эффекта при облучении дейтерированного производного **35**: соотношение дейтерированного и не дейтерированного продуктов составляло приблизительно 50:50 (схема 13).



Схема 13

Авторы фиксируют внимание на перспективности фотоциклизации соединений типа **37** и **38**, протекающей с хорошими выходами, не затрагивая при этом заместители X. В свою очередь, два свободных положения тиофеновых циклов обусловливают

возможность введения функциональных групп, например, атомов брома, обеспечивая использование продуктов **39** и **40** в дальнейших полимеризационных процессах (схема 14).



Схема 14

Использование в качестве уходящей группы аниона брома при фотолизе продемонстрировано в синтезе аналогов индолокарбазольных алкалоидов [27]. Облучение лактама **41** в течении 5 часов при комнатной температуре в хлористом метилене в присутствии *i*-Pr<sub>2</sub>NEt привело к образованию продукта **42** с выходом 96% (схема 15).



Схема 15

Авторы отмечают высокую эффективность фотооблучения, подчеркивая, что выходы индолокарбазолов 42 в ранее описанных «темновых» процессах несравненно ниже.

Довольно близкая по химической сути работа опубликована в [28]. Известно, что комплексы пиридокарбазолов с переходными металлами являются ингибиторами киназ [29-30]. Авторы показали, что широкий набор пиридокарбазолов **43** может быть получен с хорошим выходом фотооблучением дигетарилэтенов типа **44** в специально созданной проточной установке (схема 16).



 $R^{1}$  = H, F, OMe, NMe<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OTBS X = Me, Bn, TBS

Схема 16

Подчеркивается, что пиридокарбазолы 43 обладают интенсивной флуоресценцией, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных биопроб для ряда линий макрофагов. При этом, Стоксовы сдвиги для этих соединений достигают 83 нм. В статье не изучается механизм фотопревращения 44 $\rightarrow$ 43, лишь высказывается предположение, что в условиях фотолиза с  $\lambda = 360$  нм электроциклизация сопровождающаяся отщеплением HBr, протекающая при  $\lambda$ > 300 нм [31] предпочтительнее радикального механизма, для которого характерен параметр  $\lambda < 300$  нм [32].

Полезное сопоставление описываемого метода фотооблучения с традиционными способами получения гетероциклов осуществлено в [33], где представлен синтез фенантроимидазолов. Интерес к этим, ранее труднодоступным соединениям обусловлен их разнообразной биологической активностью [34-35], а также перспективами использования в качестве фиолетово-голубых эмиттеров органических светоиспускающих диодов (OLEDob) [36] и медиаторов электронного переноса [37].

Одним из самых простых примеров подхода авторов к синтезу основного узла изучаемых гетероциклов приведен на схеме 17.



Схема 17

Подчеркнем, что выходы фотопродукта **45** практически количественные, значительно превосходящие таковые, достигнутые методами кросс-сочетания [38], а также м помощью электрохимических реакций [39]. Высокая эффективность процесса фотооблучения характерна также для синтеза фенантроимидазофенантридинов **46**. Циклизация бромпроизводных **47** приводила к продуктам **46** с выходами 61–96% независимо от типа и положения заместителей (схема 18).



R<sup>1</sup> = H, 4-CN, 4,5-OMe, 6-F R<sup>2</sup> = 4-t-Bu, 3,5-*t*-Bu, 4-NO<sub>2</sub>, 5-SF<sub>5</sub>, 4-CO<sub>2</sub>Et, 4-CN, 3,4,5-F, 3,4,5-OMe X = Br, CL, I, OTf

Схема 18

Прекрасной иллюстрацией потенциала фотолиза является синтез соединений **46a** и **46b**, описанный в этой публикации с использованием относительно доступных веществ, помещенных в рамке на схеме 19.



#### Схема 19

Работа с подобными поликонденсированными продуктами сильно осложняется их малой растворимостью в большинстве органических растворителей. Для ее увеличения в соединения типа **46** вводятся, как правило, длинные углеводородные остатки, в данном случае C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Проблема растворимости как исходных веществ, так и продуктов фотоциклизации диктует необходимость оптимального выбора растворителей - здесь в большинстве случаев фотолиза использовали дихлорметан и толуол.

В данной статье авторы детально не изучали механизм фотоциклизации, но тем не менее, предприняли ряд шагов для его понимания. Так, они установили, что присутствие таких ловушек радикалов как ТЕМРО не оказывает действия, тогда как добавление акцептора электронов типа *мета*-динитробензола (хорошо известного ингибитора S<sub>RN</sub>1 реакций) уменьшает скорость реакций. Принимая это во внимание, сопоставляя собственные ланные с литературными, авторы предлагают следующую последовательность процесса (схема 20). Первоначально образующаяся при действии света частица А, включающая в себя в возбужденном состоянии катион- и анионрадикалы отдает электрон отщепляющейся частице X (S<sub>RN</sub>1 механизм, скоростьопределяющая стадия), продуцируя X-анион и Ar· (**B**). Внутримолекулярная циклизация последнего ведет к образованию продукта С в виде катиона, выбрасывающего затем протон, превращаясь либо в нейтральный продукт, либо в соль с НХ (схема 20).

16



Схема 20

Увеличение цепи сопряжения с приобретением большей планарности в продуктах ФЦ по сравнению с исходными фенантроимидазолами приводит к батохромному сдвигу (20 – 30 нм) и более высоким коэффициентам поглощения. Как исходные (44, 47), так и конечные вещества (45, 46) обладали флуоресценцией, что по мнению авторов определяет их перспективу в качестве эмиттеров органических электролюминесцентных диодов.

Выше отмечалось, что наряду с X = ОМе-группой в реакции фотоциклизации довольно активно используют иодиды, бромиды и хлориды, тогда как *о*-фторпроизводные стильбеноиды применялись редко и с противоречивыми результатами. Вместе с тем, фторсодержащие продукты обладают, естественно, целым рядом привлекательных свойств, что побудило авторов разработать приемлемые способы их синтеза с помощью фотолиза [40]. Так с выходами 49, 60, 60, 79% соответственно, были синтезированы продукты с бензольными кольцами **48, 49, 50** и **51** (схема 21).



Схема 21

Отщепление HF с образованием конденсированных продуктов с хорошими выходами фиксировалось также для исходных соединений с тиенильным и пиридиновым кольцами (схема 22).



Схема 22

Как и следовало ожидать, в тех случаях, когда в *орто*-положениях бензольных ядер помимо F находились другие галогены, проходили процессы конкурирующего отщепления с преимущественным удалением HCl, HBr и образованием веществ **52** и **53** (52, 55%). Тем не менее, образовывались и продукты HF-отщепления **54** и **55** (23, 10%), что следует иметь в виду при работе со смешанно замещенными ароматическими галогенидами (схема 23).



Схема 23

Обширный цикл исследований, в которых уходящими группами при фотолизе были остатки простых эфиров ОМе и ОЕt выполнен японскими специалистами под руководством Т.Каваи. Как правило, в этих работах изучались дигетарилэтены с тиазольными мостиками и обращалось внимание на флуоресценцию как исходных соединений, так и продуктов фотолиза. Так, в [41] изучено поведение соединения **56** при УФ-облучении, ориентируясь на тот факт, что ранее была обнаружена флуоресценция производных бензо[1,2-b:3,4-b']бис-[1]-бензотиофеновой структуры [42] (схема 24). Синтез этого вещества осуществлялся присоединением к дибромфенилтиазолу бороновых

18

производных бензотиофена с H и MeO группами в положениях 3 в условиях катализируемого Pd кросс-сочетания.



Схема 24

Его фотохимия изучалась в ацетоне и гексане, т.е. растворителях высокой и низкой полярностей. Авторы фиксировали переход окраски от бесцветной к желтой, характерной для продукта **57**, при облучении дигетарилэтена **56** в ацетоне УФ светом с длиной волны 365 нм. При этом специально отмечается, что, судя по спектральным данным, фотопродукт **57** не переходит в исходное соединение **56** ни при облучении, ни при нагревании.

Более сложная картина наблюдалась при фотолизе в гексане. Здесь удалось спектрально доказать промежуточное образование первоначального продукта циклизации **A** с полосой поглощения при 530 нм, находящегося в равновесии с исходным веществом (изобестическая точка при 395 нм) и моментально переходящего при добавлении трифторуксусной кислоты в фотопродукт **57**.

Важно подчеркнуть, что последний обладает флуоресценцией с довольно высоким квантовым выходом (10%) (рис.1), что позволяет рассматривать его в качестве перспективного элемента устройств архивной оптической памяти.



Рис. 1. Спектры флуоресценции и возбуждения раствора 57 в толуоле (4.8х10<sup>-5</sup>моль дм<sup>-3</sup>). Возбуждение (320 нм), детектирование (430 нм).

Авторы предыдущей краткой публикации описали элиминирование метанола от замкнутой формы терариленового производного, приводящее к поликонденсированному необратимому флуоресцирующему продукту. Этот процесс количественно проходит либо в высоко полярных растворителях, таких как ацетон, либо в присутствии кислот и вкупе с фотоциклизацией является эффективным методом создания полиароматических производных. В рецензируемой более полной работе авторы представили синтез дигетарилэтенов **58** - **61** и результаты их фотолиза [43].



Схема 25

первом Bce они претерпевают на этапе фотохромные превращения в циклизованные формы b, причем дальнейшее поведение полициклана 58b резко свойств остальных продуктов **59b-61b**. Аналогично отличается от исходному дигетарилэтену в предыдущей статье, **58** при облучении У $\Phi$  светом ( $\lambda$  = 313 нм) в гексане циклизуется в 58b с абсорбционным максимумом при 530 нм, выделить который в свободном состоянии не удалось. Оранжевый раствор этого продукта обесцвечивается на видимом свету или при добавлении ТФУК, образуя стабильную форму 58с. Аналогичный процесс происходит в метаноле (схема 26).



Схема 26

В отличие от промежуточного вещества **58b**, циклизованные формы **59b-60b** оказались настолько стабильны, что их удалось выделить и охарактеризовать с помощью РСА. Авторы подчеркивают, что только промежуточные соединения типа **b**, в которых одним из заместителей является протон, склонны к легкому отщеплению **HX** с образованием конденсированных структур, обрамляющих бензольное кольцо, тогда как дигетарилэтены **59-61** являются типичными стабильными фотохромами (схема 27).





Процесс 6 $\pi$ -фотоциклизации терариленов III с последующим отщеплением кислоты HX от образующейся конденсированной системы лег в основу предложения авторов статьи [44] о создании новых генераторов кислот, изучающихся в качестве фоторезисторов в литографии, инициаторов катионной полимеризации, субъектов фотодинамической терапии и т.д. [45-48]. Водород и его сопряженное основание (X) вводятся при этом в оба конца 6 $\pi$ -системы (схема 28), которая претерпевает при УФ-облучении перициклическую реакцию с образованием циклогекса-1,3-диеновой системы (IV) с соседствующим атомом водорода и остатком X, которая в свою очередь спонтанно элиминирует молекулу кислоты HX, продуцируя стабильный полицикл V с 4 ароматическими ядрами (схема 28).



Схема 28

Синтез фотогенератора кислоты 62, включающий реакции кросс-сочетания, представлен на схеме 29.



Схема 29

Изучено поведение дигетарилэтенов **62а-с** при облучении UV (313 нм) и продемонстрировано, что в двух последних случаях реализуется обычный фотохромный

процесс, характерный для термически необратимых фотохромов [49-51] (для **62b** – только в нейтральных средах), тогда как соединение **62a** необратимо превращается в продукт **62.3a** с выделением метансульфоновой кислоты (схема 30).



Более подробно материал предыдущей статьи представлен в публикации [52]. Синтез соединений **63** и **64** осуществлялся по схемам 31 и 32.



Схема 32

Поведение полученных веществ изучено в условиях УФ-облучения и показано, что во всех случаях осуществлялась циклизация исходных дигетарилэтенов с выделением метанола или сильных кислот (схема 33).



Схема 33

Здесь же приведен пример использования веществ **65** и **66** в литографической технике: их облучение УФ-светом сопровождалось циклизацией с выделением сильных кислот, взаимодействующих с фоторезистом.

В большинстве предыдущих случаев изучались дигетарилэтены с единственным заместителем у реакционного центра, играющего роль уходящей группы. В публикации [53] синтезированы соединения **67** и **69** с двумя *орто*-заместителями в бензольном ядре, каждый из которых мог стать уходящей группой и изучено их поведение в условиях УФ-облучения в разных растворителях (схема 34).



Схема 34

Установлено, что в средах с низкой или средней полярностью при облучении вещества **69** выделяются как MeOH, так и AcOH. Напротив, в DMSO или DMF сильно доминирует выделение уксусной кислоты.

Возможности практического применения фотогенераторов кислот (ФГК) продемонстрированы в краткой публикации группы Т. Каваи [54] (схема 35).



#### Схема 35

Здесь предложен в качестве ФГК дигетарилэтен **70**, генерирующий при УФоблучении сильную кислоту, которая, в свою очередь, вызывает полимеризацию эпоксидных мономеров.

ФГК, при УФ-облучении выделяющие сильные кислоты, привлекают к себе в последние десятилетия исключительно большое внимание [55]. В последние годы, например, их активно используют в фотодинамической терапии [48] и в фотоконтролируемой энзиматической активности [56].

Они получили, также, исключительно широкое распространение в микролитографии, где ФГК играют роль фототригеров катионной полимеризации [57, 45, 47]. Сильные (как правило) фотогенерируемые кислоты вызывают либо полимеризацию мономеров, либо связывание макромолекул, приводящее к менее растворимым и твердым пластмассам. В ряде случаев выделение кислот, напротив, используется для разложения полимеров в фотооблучаемых участках.

Работы Т. Каваи и его сотрудников, в сущности, открывают новую страницу в развитии фотогенераторов кислот, поскольку в предложенных ими системах дигетарилэтенов образующиеся кислоты НХ гарантированно выделяются из одной молекулы, тогда как в большинстве ранее существовавших ФГК атомы водорода захватывались анионами из ближайшего окружения, включая постороннюю влагу, что зачастую приводило к непредсказуемым результатам. Определенным недостатком предложенного направления тем не менее, является довольно сложный синтез исходных дигетарилэтенов.

В литературе встречается несколько публикаций, в которых изучался фотолиз терариленов и ряда ароматических систем с гидроксильными группами у реакционных центров. Среди них, например, отметим работу [58], в которой изучался процесс внутримолекулярного перескока протона в возбужденном состоянии (ESIPT-process) в соединениях **71-73**, имеющий практическое значение для лазерных красителей [59], фотостабилизаторов [60], сцинциляционных счетчиков [61] и т.д. (схема 36).

24



# Схема 36

Авторы показали, что облучение фенольного производного **71** в растворе (1:2) D<sub>2</sub>O–CH<sub>3</sub>CN светом с длиной волны 254нм приводит к дейтерированным продуктам **74** и **75**, а также сопровождается образованием конденсированного тетрацикла **76** (схема 37).



Схема 37

Для целей нашего исследования важно отметить, что фотолиз в безводном ацетонитриле не приводил к каким-либо изменениям исходного соединения **71**, тогда как в гидроксилсодержащих растворителях в токе аргона, даже в отсутствии внешних окислителей выходы продукта **76** достигали количественных (схема **38**).



Схема 38

Конкретно было показано, что 100% конверсия **71** в **76** достигалась при проведении фотолиза в течении двух часов в кислых условиях (pH  $\leq$  1.0) в растворе (1:1) H<sub>2</sub>O–CH<sub>3</sub>CN или (1:1) H<sub>2</sub>O–CH<sub>3</sub>OH. При этом было однозначно установлено, что ESIPT процесс не оказывает влияния на образование трифенилена **76**.

В статье также приведены полезные расчетные сведения о строении исходного терарилена **71**. Эти данные показывают, что в основном состоянии фигура более изогнута по сравнению с возбужденным. В первом случае двугранный угол между плоскостями циклов DA2 и DA3 составляет  $71^{\circ}$ , а во втором -  $32^{\circ}$ , причем расстояние между гидроксильной группой и положениями 2' и 2" составляет соответственно  $3.37A^{\circ}$  ( $3.70A^{\circ}$ ) и  $3.67A^{\circ}$  ( $3.02A^{\circ}$ ), т.е. гидроксильная группа сближена с положением 2" (рис. 2).



Рис. 2

Хотя производные пиразола редко встречаются в природе, они находят широкое применение в медицине, В качестве, например, противовоспалительных [62], противоопухолевых [63], антидепрессантных [64], антибактериальных [65] лекарств, средства против ожирения [66] и т.д., что побуждает исследователей создавать неизвестные ранее структуры, включающие фрагменты этого гетероцикла, а также разрабатывать новые, более эффективные методы синтеза известных полезных соединений. Так, группой 3. Жанга предложен эффективный one-pot способ получения 2*H*-фенантро[9,10-*c*]пиразолов 77 из изофлавонов 78 [67]. Исходные вещества для фотолиза 79 были получены по литературным методикам [68]. Фотоциклизация пиразолов с разными заместителями осуществлялась с помощью ртутной лампы среднего давления  $(\lambda \ge 300 \text{ нм})$  в атмосфере аргона в кварцевой посуде при комнатной температуре (схема 39).



#### Схема 39

Отмечается, что электронодонорные заместители (–Ме, –ОМе, –i-OPr, –OH) в молекулах изофлавона способствуют протеканию процесса, выходы продуктов составляют 77–89%, тогда как электроноакцепторные обеспечивают меньшую конверсию (32–68%). Кроме того, существенную роль играет расположение заместителей: их влияние в кольце **В** изофлавонов уступает действию заместителей в кольце **А**, разница в выходах может составлять почти 30%. Важно подчеркнуть, что продукты фотоциклизации **77** обладают флуоресценцией (рис. 3) при том, что исходные вещества не люминесцируют.



Рис. 3. Спектры возбуждения (пунктирная линия) и флуоресценции (сплошная линия) веществ **77а** (черная), **77b** (красная), и **77c** (голубая) в хлороформе ( $1 \times 10^{-6}$  моль  $\Pi^{-1}$ ).

Обращает на себя внимание довольно значительный Стоксов сдвиг для приведенных соединений, составляющий 104-122 нм. Авторы отмечают также, что электронодонорные заместители заметно повышают интенсивность флуоресценции, сдвигая ее в красную область, тогда как акцепторы понижают ее со сдвигом в голубой диапазон.

Идеи предыдущей статьи получили свое развитие в [69], где изучены соединения 80 и 81, в которых в качестве мостика дигетарилэтенов использовался триазоло[4,3*а*]пиримидиновый цикл. Синтез исходных гидроксилсодержащих веществ осуществлялся по тому же алгоритму, что и в публикации [68], исходя из изофлавонов 78, только вместо гидразина в реакцию вводился 3-амино-1,2,4-триазол (схема 40).



Облучение их осуществлялось в кварцевой посуде в атмосфере аргона, ртутной лампой (500 W). Как и предполагалось, электронодонорные заместители способствуют реакции (~50-60%), тогда как электроноакцепторные замедляют ее (26-36%). Предварительно авторы подробно изучили этот процесс на примере незамещенного вещества **80** ( $R^1=R^2=H$ ), продемонстрировав, что оптимальными условиями его фотолиза, обеспечивающими 75% выход продукта **81**, является проведение реакции в среде *трет*бутанола в течение 6 часов при концентрации 10<sup>-3</sup>M.

В статье предлагается механизм фотоциклизации (схема 41), заключающийся в том, что на первом этапе в возбужденном состоянии происходит перенос протона от фенола к кето-форме **A**. В дальнейшем образуется промежуточное вещество **B**, отщепление воды от которого дает продукт **81**.



Схема 41

Продукты фотопревращений **81** обладают флуоресценцией как в растворах, так и в кристаллическом состоянии. На рис. 4 представлены спектры возбуждения и флуоресценции веществ **81a**, **81g и 81n**, свидетельствующие о том, что электронодонорные заместители (**81g**) повышают интенсивность последней.



Рис. 4. Спектры возбуждения и флуоресценции продуктов **81a** (красный), **81g** (голубой) и **81n** (черный) в ДМСО (1×10<sup>-6</sup> мол/л)

Отмечается также, что эти соединения флуоресцируют в твердом состоянии с максимумами возбуждения эмиссии соответственно при 374, 368, 365 и 468, 492, 482 нм.

Производные хиназолинов, обладающие обширной гаммой лекарственных свойств, неизменно привлекали внимание синтетиков. Их синтез, однако, был довольно сложен и включал в себя, как правило, применение на последних стадиях малодоступных катализаторов реакций кросс-сочетания, что побудило исследователей предложить альтернативный, фотохимический подход к синтезу соединений этой структуры [72], причем сконцентрироваться именно на направлениях, альтернативных реализованным «традиционными» методами [73-75] (схема 42).



Схема 42

Исходные соединения 88 и 89 были получены из иодохромонов по схеме 43.





По аналогии с предыдущей статьей группа 3. Жанга оптимизировала процесс фотоциклизации, изучив с этой целью поведение аминопиримидинового производного при облучении его ртутной лампой (500 в) в кварцевой посуде под аргоном, в метаноле, этаноле, *трет*-бутаноле, ацетонитриле, этаноле и смесях последнего с водой и 1% HCl (схема 44).



#### Схема 44

В предыдущей статье лучшие выходы продукта циклизации (75%) были достигнуты в *t*-BuOH за 6 часов. В данном случае, в этом растворителе образовывалось лишь 13% продукта **90** за 15 часов. Поднять его выход до 68% удалось при проведении реакции в течение 35 часов в смеси этанол-вода (19:1). Именно эта смесь, по мнению авторов, способствует успешному протеканию процесса внутримолекулярного

протонного переноса (ESIPT) [76-77], включающего в данном случае возникновение кетона **А** – узловой стадии образования продукта реакции (схема 45).





Подчеркнем, однако, что это заключение противоречит данным, полученным также для фотореакции с отщеплением воды, в которым исключался процесс ESIPT [76], что свидетельствует о необходимости дальнейшего уточнения механизма фотоциклизации.

Опираясь на результаты оптимизации, в группе З.Жанга были получены вещества 90 и 91 с выходами 23-70%. Электронодонорные заместители, как в случае соединений 81 обеспечивали более высокие выходы (схема 46).





Спектральные свойства продуктов **90** и **91** были изучены в этаноле и в твердом состоянии. Их эмиссионные спектры демонстрировали пики флуоресценции в области 405-459 нм (в твердом состоянии 404-597 нм), причем вещества с аминогруппой в положении 2 пиримидинового цикла поглощали в диапазоне 431-438, а с метильной группой – при 405-423 нм.

\*\*\*

Завершая эту часть литературного обзора, отметим, что в целом, процесс фотоциклизации 1,3,5-гексатриеновых систем с последующим элиминированием уходящих групп к началу нашей работы был развит довольно хорошо. Однако, слабым местом всего направления являлась разнородность материала, заключавшаяся в использовании трудно сравниваемых систем, различии в строении уходящих групп, а главное, в отсутствии крупных серий легко получаемых исходных соединений. Представлялось целесообразным разработать удобный общий подход к синтезу таких веществ, на базе которых можно было бы строить систематическое исследование, связанное с их поведением в условиях УФ-облучения. Целый ряд обстоятельств диктовал

30

нам целесообразность сконцентрироваться при этом на терариленах с гидроксильными группами у реакционных центров, свойства которых продемонстрированы на страницах 26-30 нашего литобзора, хотя эти заместители не относятся к числу легкоуходящих. Немаловажно при этом напомнить тот факт, что весьма перспективные схемы превращений 29, 31,32, 34, реализованные в группе Каваи, включают промежуточные образования подобных спиртов, полученных довольно трудоемкими методами.

Дополнительным стимулом к развитию именно этого направления явился тот факт, что в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН был накоплен значительный опыт в синтезе самых разнообразных соединений, используя многокомпонентные конденсации с участием енолизующихся карбонильных соединений, кислоты Мельдрума и аминов [78-84].

Несколько нарушая стилистику литобзора, приведем, тем не менее более конкретный пример синтеза продуктов, близких по строению к теме диссертационной работы, свидетельствующий о наличии опыта и целесообразности развития направления, связанного с терариленами с гидроксильной группой. В ЛГС ИОХ РАН было показано, что взаимодействие солей 92 с фенолами в уксусной кислоте приводит к образованию обширного ряда конденсированных бензофуранов 93 и 94 – типичных терариленов с гидроксигруппами (схема 47).



Схема 47

Далее будут представлены литературные данные, связанные с получением азотсодержащих терариленов с гидрокильными группами у реакционных центров.

# **1.2.** Синтез дигетарилэтенов с азотсодержащим "мостиком" и гидроксильной группой при реакционном центре.

### 1.2.1. Синтез производных пиррола и индола.

Работа группы Ванга Ш. является одной из первых, посвященных синтезу дигетарилэтенов с пиррольным мостиком и гидроксильной группой при реакционном центре с участием арилглиоксалей [85]. Авторы продемонстрировали высокоэффективный one-pot метод синтеза 3-пирролил кумаринов **95** на основе четырехкомпонентной реакции различных 1,3-дикарбонильных соединений, арилглиоксалей, диметилацетилендикарбоксилата и аминов при кипячении в этаноле.



Схема 48

Несомненными преимуществами метода являются высокие выходы продуктов конденсации, отсутствие необходимости использования катализаторов и трудоемких способов выделения и очистки продуктов.

Предлагаемый авторами механизм процесса представлен на схеме 49.



Схема 49

Аналогичный метод синтеза с использованием сульфонамидной группы, придавшей пирролам **96** и **97** цитотоксические свойства, описан в [86] (схема 50).



## Схема 50

В 2018 году команда Мехраби Ш. представила свой вариант мультикомпонентной реакции, изображенный на схеме 51, при этом выходы пирролов **98** достигали 95% [87].



# Схема 51

Хорошие выходы производных пиррола **99** (70-90%) зафиксированы при взаимодействии моногидрата арилглиоксаля, β-кетоэфира, амина и различных 1,3дикарбонильных соединений без добавления катализатора [88].



Схема 52

В работе [89] авторы предлагают способ получения полизамещенных 2аминопирролов **100** на основе четырехкомпонентной конденсации 1,3-дикарбонильних соединений, анилинов, арилглиоксалей и малононитрила при комнатной температуре в дихлорэтане с добавлением каталитических количеств триэтиамина (схема **53**).



## Схема 53

Двухстадийный метод синтеза производных пиррола **101** с гидроксильной группой при реакционном центре был предложен в [90] (схема 54). Однако существенным недостатком данного подхода является невысокий выход конечных продуктов на второй стадии.



Трехкомпонентный метод синтеза дигидро-1*H*-индол-4(5*H*)-онов **102** был описан в 2013 в работе [91]. В реакцию вступает широкий круг 1,3-дикарбонильных соединений, енаминонов и арилглиоксалей. Благодаря высокой комбинаторике исходных компонентов, она является эффективным общим методом синтеза дигидро-1*H*-индол-4(5*H*)-он.



Схема 55

В ряде случаев мультикомпонентные конденсации успешно интенсифицировались микроволновым излучением. Так, в [92] было показано, что взаимодействие 4-гидрокси-6метил-2*H*-пиран-2-она с арилглиоксалем и енаминоном в уксусной кислоте при микроволновом излучении в течение 10 мин и температуре 100°C приводит к образованию производных **103** с выходами 80-90% (схема 56).



## Схема 56

В статье [93] была описана трехкомпонентная конденсация арилглиоксалей с 4гидроксикумарином и 3-аминокумарином (4-аминокумарином). Авторы показали, что в результате кипячения исходных соединений в уксусной кислоте при микроволновом излучении образуются производные пиррола **104** и **105** с выходами 90-95% (схема **57**).





В качестве 1,3-нуклеофилов в данной конденсации также могут выступать 2аминоурацил и цитозин, при этом выходы пирролов **106** и **107** составили 79-95%.



Схема 58

С помощью аналогичной трехкомпонентной конденсации при микроволновом излучении в течение 20 минут в работе [94] было получено производное 1*H*-пирроло[2,3*d*]пиримидин-2,4(*3H*,*7H*)-диона **108**. Выход соединения составил 76% (схема 59).



Схема 59

Также в данном исследовании был продемонстрирован синтез соединений **109** при использовании вместо димедона барбитуровой кислоты или ее производных.



#### Схема 60

Получение бензо[*e*]индолов **110** с выходами 56-90% описано в [95]. Трехкомпонентную конденсацию арилглиоксаля с циклическим 1,3-дикарбонильным соединением и нафтален-2-амином проводили в уксусной кислоте при 70°С и микроволновом излучении в течение 20 минут (схема 61).


В работе [96] продемонстрирован опе-рот метод получения бис-пирроло[2,3-*d*]пиримидинов **111** и **112** с 90-95% выходами в присутствии 5 моль% тетрапропиламмония бромида (ТРАВ).



Схема 62

Возможность использования в качестве аминопроизводного 4-аминокумарина в конденсации с арилглиоксалями и широким кругом 1,3-дикарбонильных соединений также реализована в работе [97]. Выходы соединений **113** составили 35-87% (схема 63).



Схема 63

Предполагаемый авторами механизм, в сущности, аналогичен рассмотренным ранее (схема 64).



Схема 64

В работе [98] описана первоначальная генерация арилглиоксалей *in situ* окислением ацетофенонов при кипячении в ДМСО с 1.1 эквивалента I<sub>2</sub>. Затем в реакционную массу добавлялись 1,3-дикарбонильное соединение и 4-аминокумарин. По окончанию реакции (7 часов), раствор выливался на смесь льда и воды (50 мл). Сформировавшийся осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из этанола, давая чистые целевые продукты **114** с выходами 73-89%.



Схема 65

В 2010 году [99] был предложен метод синтеза 6-арил-5-(1-циклогексен-1ил)пирроло[2,3-*d*]пиримидинов **115-117** конденсацией димедона с арилглиоксалями и 6аминопиримидинами. Выходы продуктов составили 38-60% (схема 66).



Синтез производных 118-119 представлен в [100]. Выходы целевых продуктов составили 88-98%.





Производные пирроло[3,2-*d*]пиримидинов **120** были синтезированы с выходами 71-86% при помощи трехкомпонентной конденсации 4-гидроксикумарина с арилглиоксалями и 6-аминоурацилом (1,3-диметил-6-аминоурацилом) в присутствии L-пролина как органокатализатора (схема 68) [101].



 $\begin{array}{l} {\sf Ar}={\sf Ph};\, 4{\sf -}{\sf CH}_3{\sf -}{\sf C}_6{\sf H}_4;\, 4{\sf -}{\sf Cl}{\sf -}{\sf C}_6{\sf H}_4;\, 4{\sf -}{\sf CH}_3{\sf O}{\sf -}{\sf C}_6{\sf H}_4;\, 4{\sf -}{\sf NO}_2{\sf -}{\sf C}_6{\sf H}_4;\, 4{\sf -}{\sf F}{\sf -}{\sf C}_6{\sf H}_4;\, 3, 4{\sf -}({\sf CH}_3{\sf O})_2{\sf -}{\sf C}_6{\sf H}_3, {\sf R}={\sf H};\, {\sf CH}_3. \end{array}$ 

Схема 68

Простой и эффективный метод синтеза производных индола **121** был представлен в работе [102]. Он также основан на мультикомпонентной конденсации анилинов с моногидратами арилглиоксалей и циклическими дикетонами в присутствии *р*-толуолсульфокислоты (PTSA). В качестве циклических дикетонов авторами были выбраны 4-гидроксикумарин, циклогександион и 3-гидроксинафтохинон. Реакцию проводили в две этапа: на первом этапе анилин реагировал с арилглиоксалем с образованием енамина **A**. На втором этапе к этиловому раствору интермедиата **A** добавляли дикетон **B**, PTSA и кипятили в течение 2-2.5 часов. Выделение и очистку продуктов проводили с помощью колоночной хроматографии. Выходы индолов **121** составили 70-88%.



Схема 69

Индолы **122** были получены по схеме 70 [103] в среде этанол/вода (1:1) с добавлением 20 моль% трифторуксусной кислоты, при микроволновом излучении в течение 40 мин и температуре 90°С. В качестве 1,3-дикарбонильных соединений были использованы тетроновая кислота, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он, 4-гидроксикумарин и димедон. Кроме того, использовался широкий круг различно замещенных анилинов (16 шт.) и арилглиоксалей (5 шт.). Выходы продуктов реакции составили 51-86%.



Схема 70

Аналогичный метод синтеза производных **123** представлен в работе [104]. Трехкомпонентную конденсацию проводили в уксусной кислоте и микроволновом излучении.



Схема 71.

Помимо представленных на схеме 71 аминохромонов и флавонов, для получения производных **124-126** авторы также использовали различно замещенные ариламины, 1- амино-9-флуоренон и 1-аминоантрахинон (схема **72**).



Схема 72

Здесь же описано соединение **127** на основе ацетофенона, который окислялся *in situ* в фенилглиоксаль.



Схема 73

Производные 1,6-дигидропирроло[2,3-*g*]индазолов **128** были получены в [105]. В качестве амина был использован 1*H*-индазол-6-амин, а в качестве 1,3-дикарбонильного соединения – димедон и циклогександион. Реакцию проводили в этаноле с добавлением 10 моль% уксусной кислоты. Выходы продуктов **128** по данной методике составляют 71-90%.



### Схема 74

### 1.2.2. Синтез производных имидазола.

Четырехкомпонентный метод синтеза дигетарилэтенов **129** с имидазольным мостиком и гидроксильной группой при реакционном центре с выходами 80-96% был описан в работе [106].



### Схема 75

Предполагаемая последовательность превращений представлена на схеме 76.



Схема 76

*Опе-роt* мультикомпонентный метод получения производных (бензо[*d*]имидазо[2,1*b*]тиазол-3-ил-2*H*-хромен-2-онов **130** представлен в [107], где показано, что наилучшие выходы целевых продуктов наблюдаются при использовании в качестве растворителя смеси этанол/полиэтилегликоль (10:1). Стоит отметить, что все соединения **130** были выделены без дополнительной очистки, практически с количественными выходами.



# Схема 77

Аналогичный трехкомпонентный метод с использованием лимонного сока в качестве растворителя описан в [108]. Помимо наиболее часто использующихся в похожих конденсациях 1,3-дикарбонильных соединений, таких как 4-гидроксикумарин и 4-гидрокси-6-метил-пирон-2-он, авторами были получены целевые продукты **131** и **132** с *N*-метил-4-гидроксихинолоном и 2,4-хинолиндиолом, соответственно (схема **78**).



Работа [109] посвящена синтезу новых спиропиримидинов на основе 5-(2арилэтилиден-2-оксо)-1,3-диметилпиримидин-2,4,6-трионов. Однако помимо целевых соединений, авторы продемонстрировали опе-роt реакцию арилглиоксалей, 1,3диметилбарбитуровой кислоты и диметилмочевины, приводящую к образованию имидазолил-1,3-диметилбарбитуровым кислотам **133** (62-87%).



Схема 79

Имидазол-2-оны **134** также были получены с выходами 44-70% в результате трехкомпонентной конденсации, однако в данном варианте в качестве 1,3дикарбонильного компонента выступает 4-гидроксикумарин, а не производное барбитуровой кислоты [110]. Реакция протекает в этаноле с добавлением каталитических количеств уксусной кислоты.



Ar: Ph(a);  $4-CH_3-C_6H_4(b)$ ;  $4-CI-C_6H_4(c)$ ;  $4-Br-C_6H_4(d)$ ;  $4-I-C_6H_4(e)$ ; 2-thienyl(f)R=R<sup>1</sup>=H(a); R=Ph, R<sub>1</sub>=H (b); R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub> (c) 134: R=R<sup>1</sup>=H; Ar=Ph (a),  $4-CH_3-C_6H_4$  (b),  $4-CI-C_6H_4$  (c),  $4-Br-C_6H_4$  (d),  $4-I-C_6H_4$  (e), 2-thienyl (f); R=R<sup>1</sup>=Me; Ar=Ph (g),  $4-CH_3-C_6H_4$  (h),  $4-CI-C_6H_4$  (i), R=Ph, R<sup>1</sup>=H; Ar=Ph (j),  $4-CH_3-C_6H_4$  (k),  $4-CI-C_6H_4$  (l)

### Схема 80

Авторы предлагают два разных пути образования целевых имидазол-2-онов **134**. (схема 81). Первый вариант аналогичен рассмотренным ранее, включает реакцию Кневенагеля, присоединение по Михаэлю и внутримолекулярную циклизацию с последующей дегидратацией, в результате которой образуется целевое соединение **134**. Второй вариант характеризуется образованием основания Шиффа **B** из арилглиоксаля и производного мочевины. Дальнейшее присоединение 4-гидроксикумарина к интермедиату **B** приводит к промежуточному соединению **C**. Заключительным этапом в обоих вариантах является внутримолекулярная циклизация и дегидратация (схема 81).



Схема 81

Использование димедона, в качестве 1,3-дикарбонильного соединения в мультикомпонентной реакции с целью получения имидазол-2-онов, продемонстрировано в работе [111]. Конденсацию проводили в среде ионной жидкости [Bmim]BF<sub>4</sub> при комнатной температуре в течение 5-15 минут. Выходы целевых соединений **135** по данной методике составили 92-96%.



Схема 82

*Опе-роt* метод синтеза имидазо[1,2-*b*]пиразолов **136** был предложен в 2015 году в работе [112]. Используя конденсацию арилглиоксалей с барбитуровой кислотой и 5-амино-4-*N*-арил-1*H*-пиразол-4-карбоксамидом, авторы получили целевые продукты **136** с

выходами 50-90%, причем реакцию можно проводить как в трехкомпонентном *one-pot*, так и в двухстадийном вариантах с выделением продукта реакции Кневенагеля **137**. (схема 83).



#### Схема 83

Имидазо[1,2-]пиридины 138 были получены в результате трехкомпонентной конденсации, катализируемой I<sub>2</sub> [113]. Реакцию проводили в растворе этанола и микроволновом излучении при  $130^{\circ}$ C. 2-Аминопиридины содержали как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители в положении 5. Помимо часто используемых таких циклических дикетонов, как 5,5-диметилциклогексан-1,3-дион, 4-гидрокси-6-метил-1*H*-пиран-2-он и 4-гидроксикумарин, в реакцию также вступает 4-гидрокси-1-метилхинолин-2(1*H*)-он (схема 84).



# Схема 84

Данная методология может быть применена и для синтеза имидазо[1,2-]пиримидинов **139-140** при использовании 2-аминопиримидина. Выходы продуктов **139** и **140** составляют 75% и 78%, соответственно.



Схема 85

Трехкомпонентная конденсация 2-аминоазинов с 2-оксоальдегидами и циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями при пятиминутном микроволновом излучении была продемонстрирована в работе [114] (схема 86). Выходы продуктов реакции **141** достигают 78%.





Производные бензо[*d*]имидазо[2,1-*b*]тиазолов **142** с выходами 75-91% были описаны в [115]. Авторы проводили трехкомпонентную конденсацию 2-аминобензо[*d*]тиазолов с 2-оксоальдегидами и циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями в этаноле с добавлением каталитических количеств уксусной кислоты (0.15 экв.) и микроволновом излучении в течение 10 минут.



Схема 87

# 1.2.3. Синтез производных тиазола.

В 2014 году в работе [116] был предложен эффективный и экологически чистый метод синтеза производных тиазола **143** на основе трехкомпонентной конденсации арилглиоксалей с циклическими 1,3-дикарбонильными соединениями и тиоамидами в водной среде при микроволновом излучении.



### Схема 88

В качестве циклических дикетонов авторы использовали 4-гидроксихинолин-2(1*H*)-он, димедон, 4-гидрокси-6-метил-2-пирон, индан-1,3-дион и 4-гидроксикумарин. Выходы целевых продуктов **143** составили 52-89%. Предлагаемый авторами механизм образования тиазолов **143** изображен на схеме 89.



Схема 89

Близкие по строению тиазолы 144 были получены в работе [117] с использованием гетерогенного катализатора SBA-15@AEPH<sub>2</sub>-HPA.



Схема 90

Используя в качестве гетерогенного нанокатализатора Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@vitamin B<sub>1</sub>, были получены производные тиазолы **145** [118] (схема 91).



### Схема 91

В работе [119] в качестве 1,3-дикарбонильного компонента были использованы барбитуровая кислота и кислота Мельдрума. Реакцию проводили при кипячении в этаноле в присутствии каталитических количеств триэтиламина. Важно отметить, что в случае использования кислоты Мельдрума образуются эфиры **146**, так как при кипячении в этиловом спирте происходит раскрытие кольца циклического карбонила. Выходы тиазолов **147** составили 58-92%.



Ar = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

# Схема 92

Региоселективное получение 2,4,5-тризамещенных тиазолов **148** и **149** с помощью мультикомпонентной домино реакции представлено в [120]. Авторы предлагают, как трехкомпонентный (а), так и четырехкомпанентный (б) вариант синтеза целевых соединений. Обе конденсации протекают в этиловом спирте при нагревании и добавлении каталитических количеств уксусной кислоты. Выходы соединений **148** и **149** составили 85-93% и 89-91%, соответственно (схема 92).



Завершая обзор, отметим следующее. В литературе имеются разрозненные примеры успешной циклизации гидроксилсодержащих терариленов в конденсированные продукты. Вместе с тем, известна масса публикаций, свидетельствующая об относительной доступности блихких по строению терариленов как продуктов мультикомпонентных конденсаций. На основе этих данных в диссертационном исследовании предпринята попытка разработки направленных общих методов получения терариленов с гидроксильными группами у реакционных центров и изучения их поведения в условиях УФ-облучения с целью создания препаративных методов синтеза поликонденсированных соединений, среди которых могут быть продукты, представляющие интерес как элементы оптической памяти и биологически активные вещества.

# 2. Синтез исходных дигетарилэтенов с гидроксильными группами у реакционных центров (обсуждение результатов).

Настоящий раздел диссертации посвящен синтезу дигетарилэтенов с азотсодержащим "мостиком" и гидроксильной группой при реакционном центре на основе мультикомпонентных конденсаций с участием арилглиоксалей. Для исключения возможности образования региоизомерных продуктов при последующем фотооблучении использовались только *пара*-замещенные арилглиоксали.

Целевыми соединениями на данном этапе работы являлись производные пирролов, индолов, пирроло[2,3-*d*]пиримидинов, имидазолов и хиноксалинов в силу наличия в ЛГС опыта использования азотсодержащих компонентов в различных конденсациях, а также перспективности дальнейшей модификации продуктов фотопревращений. Кроме того, получение ряда продуктов проводилось по рекомендации сотрудников Института общей генетики РАН с учетом предшествующих биологических испытаний.

В главе «Обсуждение результатов» введена новая нумерация соединений, схем, таблиц и рисунков.

# 2.1.1. Дигетарилэтены с пиррольным "мостиком".

В подавляющем большенстве случаев, узловыми реагентами синтеза терариленов являлись арилглиоксали. Так, соединения 1 были получены, используя трехкомпонентную конденсацию арилглиоксалей 2 с циклическими дикетонами 3 и енамином 4 [100]. В качестве 1,3-дикарбонильных соединений применялись 4-гидроксикумарин и 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он. Реакцию проводили в метаноле при кипячении с обратным холодильником в течение 4 часов. Для выделения и очистки производных 1 использовалась перекристаллизация из изопропилового спирта, при этом выходы составили 63-65% (схема 1).



Схема 1

Аналогично был осуществлен синтез пирролов **5** конденсацией ацетоуксусного эфира **6** с анилинами **7**, 4-гидроксикумарином **8** и *пара*-замещенными арилглиоксалями **2**. Енамин при этом генерировался из ацетоуксусного эфира и анилинов *in situ* [121]. Выделение и очистку пирролов 5 также проводили с помощью перекристаллизации из изопропилового спирта, а выходы продуктов составили 66-70% (схема 2).



Схема 2

### 2.1.2. Дигетарилэтены с пирролопиримидиновым и индольным "мостиками".

Пирроло[2,3-*d*]пиримидин-2,4(3*H*)-дионы 9 были получены нами с хорошими выходами, основываясь на литературных методах синтеза [109] трехкомпонентной конденсацией *N*,*N*-диметил-2-аминоурацила 10 с арилглиоксалями 2 и 1,3-дикарбонильными соединениями 3 (схема 3).



При синтезе производных индола, по схеме 5, возможно образование двух типов изомеров – 3-арилзамещенных 11 [102] и 2-арилзамещенных индолов 12 [103] (схема 4).



Нами была проведена данная реакция при кипячении в этаноле с добавлением PTSA [102] и без кислоты. В результате исследований было показано, что продемонстрированная конденсация легко протекает без кислотного катализатора. Однако оставался неразрешенным вопрос, связанный с возможным образованием одного из двух типов структур – **13a** или **13b** (схема 5).





Строение индолов **13** было определено с помощью двумерной ЯМР спектроскопии (HMBC). Основной характеристикой, подтверждающей образование того или иного изомера производного индола являлось наличие или отсутствие кросс-пиков *NH* группы с *пара*-системой арильного кольца. Однозначно было показано, что *NH* группа имеет кросс-пики с углеродными атомами фенильного фрагмента, что свидетельствовало об образовании именно 2-арилзамещенных продуктов. Основные взаимодействия <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C представлены на рис. 1.



Рис. 1. Основные корреляционные взаимодействия по данным двумерного ЯМР эксперимента НМВС.

Мы специально не изучали механизм протекания данной конденсации, но на основании литературных и собственных данных можно предположить следующую последовательность стадий (схема 6). На первом этапе происходит образование интермедиата **A** по аналогии с промежуточным соединением, описанным в [102]. Далее анилиновый фрагмент отщепляется с образованием илидена **B**, к которому впоследствии присоединяется молекула анилина. Внутримолекулярная циклизация и дегидратация интермедиата **C** ведет к формированию 2-арилзамещенного продукта. Альтернативный процесс с промежуточным образованием соединения **D**, дальнейшая циклизация которого ведет к 3-арилпроизводному индолу, в таком варианте не имеет места.



Схема 6

Таким образом, нами был синтезирован ряд производных **13** с выходами 30-69% (схема 7). Для выделения и очистки полученных продуктов не требовались хроматография или перекристаллизация в связи с выпадением целевых продуктов из реакционной массы.



Схема 7

# 2.1.3. Дигетарилэтены с имидазопиридиновым и имидазолоновым "мостиками".

Реакция арилглиоксалей с дикарбонильными и аминными компонентами была нами также успешно распространена на синтез имидазо[1,2-α]пиридинов (схема 8). В качестве веществ первоначально ΜЫ использовали 2-амино-5модельных метилпиридин 14, 4-бромфенилглиоксаль 15 и 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он 16. Процесс проводили при кипячении с обратным холодильником в течение 5 часов. По окончанию времени раствор охлаждался до комнатной температуры, полученный осадок отфильтровывался и промывался водой. В результате нами был выделен продукт 17а с выходом 67%. Данная конденсация легко протекает в чистой уксусной кислоте, не требует использования катализаторов и микроволнового облучения в отличие от данных литературы [113-114].



Схема 8

Отработанная нами методика была распространена на димедон и циклопентандион. Эти циклические дикетоны также легко вступают в конденсацию, образуя целевые имидазо[1,2-α]пиридины 17 с выходами 40-85% (схема 9).



Структура синтезированных продуктов 17 была подтверждена с помощью двумерного ЯМР эксперимента НМВС на примере соединения 17.2f (рис. 3). Основным характеризующим сигналом является кросс-пик *CH* группы (7.94 / 122.57 мд) пиридинового кольца на четвертичный атом *C* (115.01) имидазольного кольца. Данный четвертичный атом  $C_{um}$  (115.01) не проявляет других корреляций в связи с удаленностью от всех остальных атомов *H* (рис. 2).



Рис. 2. Основные корреляционные взаимодействия по данным двумерного ЯМР эксперимента НМВС для соединения 17.2f

Следующий этап работы был посвящен синтезу производных имидазол-2-онов по аналогии с описанной в литературе конденсацией 4-гидроксикумарина с арилглиоксалями и мочевиной как бинуклеофила [110]. В качестве 1,3-дикарбонильного компонента использовались 4-гидроксикумарин, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-он, а также димедон. С целью повышения растворимости и дальнейшего исследования фотохимических свойств имидазол-2-онов, мочевина была заменена на 1,3-диметилмочевину **18**. Для выявления оптимальных условий протекания конденсации нами была реализована схема 10.



В результате было показано, что реакция протекает как в присутствии уксусной кислоты в качестве катализатора (метод А), так и без нее (метод В) практически с одинаковыми выходами, что позволило синтезировать имидазол-2-оны **19** кипячением в метаноле без кислотного катализатора (схема 11).





Таким образом, можно констатировать, что трехкомпонентные конденсации с участием арилглиоксалей, дикарбонильных соединений и бифункциональных аминов являются эффективным инструментом создания терариленов с азотсодержащими мостиками и гидроксильными группами при реакционных центрах.

# 2.1.4. Дигетарилэтены с имидазольным "мостиком".

Ранее в нашей лаборатории было исследовано взаимодействие гетероциклических енолов с арилглиоксалями, приводящее к образованию конденсированных производных фуранов **20**. Ключевой стадией предложенного метода являлось образование пиридиниевых солей **21**, которые далее взаимодействовали с ароматическими енолами (схема 12) [122].



Схема 12

Мы распространили эту методологию на взаимодействие 5-гидрокси-2-метил-4*H*-пиран-4-она **22** с арилглиоксалями **2** и обнаружили, что она приводит к образованию 1,2дикетонов **23** — удобных синтонов для последующих превращений (схема 13).





Взаимодействие алломальтола 22 с арилглиоксалями проводили в кипящем ацетонитриле в присутствии *N*,*N*-диметиламинопиридина (DMAP) в качестве основания. В результате впервые были получены 1,2-дикетоны 23, содержащие 3-гидроксипиран-4-оновый фрагмент. По-видимому, исследуемая реакция на первом этапе протекает аналогично рассмотренной выше конденсации с участием пиранона 16 (см. схему 12) с первоначальным образованием нестабильных гидроксикетонов 24 которые легко окисляются кислородом воздуха в 1,2-дикетоны 23. По-видимому, различие в реакционной способности пиранонов 16 и 22 объясняется более высокой кислотностью гидроксильной группы соединения 16, что существенно облегчает стадию дегидратации [123] и протекание реакции по схеме 12 с конечным образованием соли 21. Попытки исследовать эту реакцию в инертной атмосфере, для предотвращение окисления в дикетон 23, к сожалению, привели лишь к сложной смеси продуктов.

Предложенный нами простой и практичный метод синтеза 1,2-дикетонов 23 открывает доступ к разнообразным гетероциклическим системам. Так, при конденсации соединений 23 с альдегидами 25 в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония 26, с

хорошими выходами были получены целевые имидазолы 27, содержащие гидроксильную группу при реакционном центре (схема 14).



Схема 14

Структура синтезированных производных была однозначно доказана методом рентгеноструктурного анализа на примере соединения **27а** (рис. 3).



Рис. 3. Общий вид рентгеновской структуры соединения **27a** (**CCDC 1921984**) с тепловыми эллипсоидами с вероятностью 50%.

Аналогично конденсацией дикетонов 23 с 1,2-фенилендиамином 28 были получены с выходами 72-80% хиноксалины 29, имеющие 1.3,5-гексатриеновую систему и гидроксильную группу при реакционном центре (схема 15).





Таким образом, нами был синтезирован широкий круг дигетарилэтенов с азотсодержащим мостиком и гидроксильной группой при реакционном центре на основе конденсаций с участием арилглиоксалей. Процессы, как правило, хорошо соответствовали литературным данным. В ряде случаев, однако, мы столкнулись с нетривиальным протеканием реакций, что позволило получить новые интересные структуры.

# 2.1.5. Синтез дигидропирролонов и пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дионов.

Из литературы известно, что легко доступный амид **30** принимает участие в циклизации с ацетатом аммония, образуя имидазол **31** [124], что побудило нас подробно изучить эту реакцию как альтернативный, исключительно простой метод синтеза имидазольных терариленов (схема 16).



Схема 16.

В литературе описано также получение интересующих нас предшественников **32** на основе *one-pot* трехкомпонентной реакции 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она **16**, арилглиоксалей **2** и ацетамида **33** в присутствии гетерогенного катализатора SnCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [125]. Мы воспроизвели данную конденсацию и установили, что она легко протекает без использования катализатора (схема 17).



Схема 17

Естественно было предположить, что взаимодействие производных **32** с аминами **34** при кипячении в этаноле приведет к целевым имидазолам **35**. Однако, в результате реакции происходит рециклизация пиронового кольца с образованием производных дигидропирролона **36** (схема 18).





Структура продуктов **36** была установлена с помощью методов <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, двумерного ЯМР эксперимента HMBC и масс-спектрометрии высокого разрешения. Спектр 2D ЯМР эксперимента для соединения **36b** представлен на рис. 4. Характерными сигналами являются кросс-пики *CH*-группы пирролонового кольца с *пара*-системой арильного фрагмента, карбонильным атомом *C* и *N*- метильной группой. Также наблюдаются кросспики с четвертичным атомом *C* арильного и двумя четвертичными атомами *C* пирролонового колец.



Рис. 4. Основные корреляционные взаимодействия по данным двумерного ЯМР эксперимента НМВС для соединения **36b** 

По аналогии с литературными данными [126], можно предположить, что первоначально происходит раскрытие пиранового цикла в соединениях **32** под действием амина с образованием аддуктов **37**, внутримолекулярная циклизация которого приводит к соединениям **38**. На заключительной стадии процесса в результате взаимодействия дикетона **38** с амином образуются конечные енаминоны **36** (схема 19).





Мы действием предположили, что под кислотных реагентов такие полифункциональные соединения 36 должны подвергаться внутримолекулярным циклизациям. Действительно, нами было показано, что нагревание енаминонов 36 в смеси уксусной и соляной кислот (1:1) приводит к конденсированным пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дионам 39. По-видимому, на первой стадии реакции происходит внутримолекулярная циклизация с отщеплением молекулы амина и образованием *N*-ацетильного производного 40, последующий кислотный гидролиз которого приводит к конечным продуктам 39 (схема 20).



Строение бициклических производных **39** было установлено с помощью 2D ЯМР эксперимента НМВС и однозначно доказано методом рентгеноструктурного анализа на примере соединения **39d** (**CCDC 1921613**) (рис. 5).



Рис. 5. Структура соединения 39d согласно данным РСА.

Следует отметить, что превращение исходных ацетамидов **32** в пирроло[3,4b]пиридин-4,5-дионы **39** может быть проведено в одну синтетическую стадию без выделения промежуточных енаминонов **36**. В этом случае после взаимодействия соединений **32** с аминами реакционную массу упаривали и обрабатывали смесью кислот. В результате одностадийного синтеза также были получены бициклические продукты **39**. Несомненным преимуществом *one-pot* подхода является более высокий суммарный выход конечных пирроло[3,4-*b*]пиридин-4,5-дионов **39**, так как в этом случае исключаются потери на стадии выделения и очистки промежуточных соединений **36** (схема 21).



Схема 21

В настоящее время в ряде организаций изучается потенциал биологической активности как дигидропирролонов **36**, так и пирроло[3,4-*b*]пиридин-4,5-дионов **39**.

# 2.2. Фотоциклизация дигетарилэтенов – как метод синтеза полициклических ароматических соединений.

Все синтезированные терарилены подвергались облучению ультрафиолетовым светом с целью получения полициклических продуктов в результате электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы с последующим элиминированием молекулы воды (схема 22), а также в надежде на обнаружение соединений, перспективных для использования в устройствах оптической памяти или в качестве биологически активных веществ.



Схема 22

Феноменология процесса первоначально изучалась на примере фотооблучения производных пирроло[2,3-*d*]пиримидин-2,4(3*H*)-дионов **9a** и **9c**. В связи с низкой растворимостью изучаемых соединений в большинстве органических растворителей, фотореакция проводилась в N-метил-2-пирролидоне (NMP), который обладают отличной растворяющей способностью и позволяет создавать достаточно высокие, в сущности, препаративные концентрации облучаемых растворов. Облучение проводили с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (365 nm, 6 W) при комнатной температуре, в атмосфере окружающей среды (без применения инертных газов или вакуума!), в сосудах из обычного стекла (без использования кварцевой посуды!) в течение 8 часов. Эти условия (с варьированием времени процесса) были в дальнейшем распространены на все нижеописанные процессы. В обоих случаях с хорошими выходами образовывались полициклические продукты **40a** и **40c**. При этом растворимость последних в NMP оказалась ниже таковой для исходных соединений, что привело к выпадению кристаллов полициклических продуктов **40a** и **40c** и существенному упрощению их выделения, включающим только фильтрацию (схема 23).

64



Схема 23

Реакция оказалась, однако, чувствительной к структурным факторам. Так, длительное облучение растворов соединений **9b** и **9d**, содержащих 2-тиенильный фрагмент не привело к фотоиндуцированной электроциклизации их 1,3,5-гексатриеновых систем: вместо ожидаемых полициклических продуктов практически количественно вернулись исходные соединения (схема 24).



Схема 24

Не удалось, также, осуществить циклизацию хиноксалинов **29**, которые содержат в своей структуре фрагмент алломальтола. В результате УФ-облучения данных соединений были выделены исходные хиноксалины **29** (схема 25).



В ряде случаев мы столкнулись с разложением исходных веществ или продуктов превращения в условиях фотооблучения. Так, при исследовании воздействия ультрафиолетового света на производные пиррола **1** и **5** в течение 6 - 20 часов фиксировалась только фотодеградация соединений с образованием неразделимой смеси продуктов (схема 26).





Вместе с тем использование более стабильных и менее функционализованных индольных (13) и имидазопиридиновых (17) терариленов позволило направить процесс в нужном направлении. Синтезированные нами ранее индолы 13 подвергали УФоблучению в растворе NMP при комнатной температуре и атмосфере окружающей среды в течение 25 часов. В результате фотореакции образуются стабильные полициклические ароматические производные 41 (схема 27).



Несомненными достоинствами продемонстрированной фотореакции являются селективность, отсутствие необходимости использования специальных реакторов и кварцевой посуды, инертной атмосферы, а также хроматографической очистки для выделения фотопродуктов. Кроме того, концентрация облучаемых растворов составляет 2.5\*10<sup>-2</sup> моль/л, что сопоставимо с концентрациями в обычном органическом синтезе.

Структура всех полициклических фотопродуктов была установлена с помощью <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>С ЯМР, масс-спектрометрией высокого разрешения, а также однозначно доказана методом рентгеноструктурного анализа на примере соединения **41.3b** (рис. 6).



Рис. 6. Общий вид соединения 41.3b (ССДС 1896012) согласно данным РСА.

Облучение соединений **17** проводили в NMP при комнатной температуре и атмосфере окружающей среде в открытых чашках Петри при длине волны 365 нм в течение 40 часов. В большинстве случаев визуально наблюдалось в образование кристаллов фотопродуктов. По окончанию времени облучения, реакционная масса

разбавлялась водой и оставлялась на ночь для окончательного формирования осадка (схема 28).





Очистку полученных фотопродуктов проводили с помощью перекристаллизации из этанола, при этом их выходы составили 45-65%. В данном случае фотореакция протекает селективно с образованием только полициклических продуктов 42, выходы которых практически не зависят от электронных эффектов заместителей в исходных соединениях, а связаны в большинстве случаев исключительно с растворимостью в NMP и его смеси с водой. Концентрация облучаемых растворов, также, как и в предыдущих опытах, составляла 2.5\*10<sup>-2</sup>моль/л, что сопоставимо с концентрациями в обычном органическом синтезе. Близкие аналоги синтезированных фотопродуктов 42, обладающие жестким  $\pi$ конъюгированным скелетом с хорошими транспортными свойствами и термической стабильностью, используются в OLED и солнечных батареях. Однако известные методы соединений многостадийны, требуют использования синтеза таких различных катализаторов и большого количества растворителей [127-133]. В связи с этим, предложенный В диссертации двухстадийный метод синтеза полициклических имидазо[1,2-а]пиридинов 42 имеет несомненные перспективы.

С неожиданным течением фотореакции мы столкнулись при изучении производных имидазола 27, растворы которых подвергались УФ-облучению в NMP в течение 30 часов в чашках Петри при комнатной температуре и атмосфере окружающей

68

среды. Вместо ожидаемых полициклических продуктов 43, нами были с умеренными выходами выделены соединения 44 (схема 29).



Схема 29

Данный процесс реализуется только при наличии сильных электронодонорных заместителей (2,3,4-триметоксифенильного И 2-тиенильного) В положении 2 имидазольного кольца. Во всех других случаях после облучения нами были выделены исходные имидазолы в смеси с неидентифицируемыми продуктами фоторазложения. Природа орто-заместителя арильного фрагмента в положении 4 имидазольного кольца не оказывается существенного влияния на протекание фотореакции. Невысокие выходы продуктов связаны, по-видимому, с параллельно протекающими процессами фотодеградации.

Строение фотопродуктов **44** устанавливалось с помощью <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и 2D ЯМР эксперимента HMBC, а также масс-спектрометрией высокого разрешения. Однозначно доказать строение соединений **44** удалось с помощью метода рентгеноструктурного анализа фотопродукта **44a** (рис. 7).

69



Рис. 7. Общий вид рентгеновской структуры соединения **44a** (**CCDC 1921614**) с тепловыми эллипсоидами с вероятностью 50%.

В диссертации специально не изучался механизм образования фотопродуктов 44. Предполагаемая последовательность реакций представлен на схеме 30. В литературе описан простой одностадийный метод синтеза α-гидроксикетонов, основанный на фотохимическом редуцировании 3-гидрокси-4-пиронового цикла [134]. По-видимому, при УФ-облучении соединений 27 первоначально происходит аналогичное образование а-B, дальнейшем претерпевают гидроксикетонов которые в раскрытие циклопентандионового кольца с возникновением радикалов С. (реакция Норриша, 1 тип [135]). В результате последующего декарбонилирования и внутримолекулярной циклизации образуются вещества Е. На заключительной стадии процесса, вероятно, протекает окисление гидроксигруппы интермедиатов Е с образованием продуктов 44.



Схема 30.

В целом, можно констатировать, что нами разработан удобный, эффективный и экологически чистый метод синтеза полициклических производных имидазо[1,2α]пиридинов на основе фотоиндуцированной электроциклизации гексатриеновой системы. Кроме того, нами была продемонстрирована фотохимическая трансформация производных имидазола, содержащих фрагмент алломальтола. В результате данного фотопревращения были впервые получены имидазо[1,2-α]пиридин-5,8-дионы с умеренными выходами.

# 2.3. Поиск флуоресцирующих соединений для устройств оптической архивной памяти.

Накопленный ранее в Лаборатории опыт работы с флуоресцирующими веществами, и успешная разработка методов синтеза поликонденсированных продуктов фотоциклизацией гидроксилсодержащих тетариленов побудили нас К поиску потенциальных элементов оптической памяти среди этих соединений. Рассматривалось два подхода к решению этой задачи. В соответствии с первым, предполагалось синтезировать терарилены, обладающие флуоресценцией, но теряющие ее в результате фотоциклизации (бинарная система 1,0). Результатом второго подхода должно было быть получение соединений, которые в исходном состоянии не обладают флуоресценцией, а облучении УФ-светом претерпевали фотоциклизацию при с образованием флуоресцирующих продуктов (бинарная система 0,1).

К сожалению, в литературе отсутствовала четкая руководящая идея для направленного создания подобных пар веществ, претерпевающих фотоиндуцированное изменение флуоресценции. Было понятно лишь, что в качестве мостиков следует использовать фрагменты, стабильные в условиях УФ-облучения, тогда как связанные с ними циклизующиеся остатки должны содержать двойные связи и непредельные группы, традиционно обеспечивающие флуоресценцию.

Во всех случаях в качестве универсального мостика использовался диметилированный имидазолон. При реализации первого подхода этот гетероцикл был связан с *пара*-замещенным арильным или тиенильным заместителями, а также с 4гидроксикумарином – традиционным фдуоресцентом (схема 31).



Схема 31

Мы показали, что исходные имидазолоны **19.1.** обладают флуоресценцией. Растворы имидазол-2-онов **19.1** в NMP подвергали облучению УФ-светом при длине волны 365 нм в течение 15 часов. На протяжении фотореакции наблюдалось образование флуоресцирующего продукта в виде игольчатых кристаллов. Реакционную массу обрабатывали, аналогично ранее описанным способом и получили продукты **45.1** с выходами 46-61%. Выяснилось, однако, что флуоресценцией обладали не только исходные соединения **19.1**, но и фотопродукты **45.1**, что делает их бесперспективными с точки зрения оптической памяти.

Вместе с тем, нельзя не отметить эффективность продемонстрированного метода синтеза поликонденсированных веществ, препаративную простоту его реализации и выделения продуктов.

Полученные результаты побудили нас сконцентрироваться на втором подходе. При этом, было принято решение синтезировать и исследовать соединения, в которых кумариновый фрагмент будет заменен на систему с меньшей цепью сопряжения, в расчете на отсутствие флуоресценции в исходном состоянии.

Нами были получены производные имидазол-2-онов **19.2** с 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оновым и **19.3** с димедоновым фрагментами вместо кумаринового цикла (описание их синтеза представлено в первой части обсуждения результатов) и установили, что они в отличие от веществ **19.1** не обладают флуоресценцией.

Исходные имидазол-2-оны были подвержены УФ-облучению при длине волны 365 нм в растворе NMP в течение 6-20 часов. Во всех случаях наблюдалось образование одного типа полициклического продукта. Фотохимическую реакцию контролировали с помощью <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии. В качестве примера, на рис. 8 представлены результаты <sup>1</sup>Н ЯМР мониторинга облучения раствора соединения **19.2g** (0.015 ммоль) в ДМСО- $d_6$  (0.7 мл) в стандартной ЯМР ампуле. На спектрах можно наблюдать образование только одного фотопродукта из исходного имидазол-2-она. Полная конверсия соединения **19.2g** в соответствующий полициклический продукт достигается через 6 часов.

Подчеркнем еще раз, что для проведения фотореакции не требуется использование специальных фотохимических реакторов, кварцевой посуды и создания инертной атмосферы. Благодаря тому, что циклизация протекает селективно, все продукты были выделены без использования хроматографии, что в свою очередь позволяет существенно сократить потребление органических растворителей. Суммарные результаты представлены на схеме 32.

72


Рис. 8. <sup>1</sup>Н ЯМР мониторинг фотореакции соединения **19.2g** под действием УФ-облучения ( $\lambda = 365$  нм) в растворе ДМСО- $d_6$ : до облучения (A), спустя 2 часа (B), после 6 часов (C).



Схема 32

Важно отметить и тот факт, что в случае димедон-содержащих соединений, также, как и в случае фотопродуктов индолов **41.3-41.4** и имидазо[1,2-α]пиридинов **42.2-42.3** одна из двойных связей 1,3,5-гекстариеновой системы представлена β-дикетонным фрагментом. Фотоциклизация подобных систем показана нами впервые.

Все полициклические продукты были охарактеризованы полным набором физикохимических методов. Структура фотопродуктов **45.2d** и **45.2b** была однозначно доказана с помощью метода рентгеноструктурного анализа (рис.9).



Рис. 9. Общий вид рентгеновских структур соединений **45.2d** (**CCDC 1817994**) и **45.2b** (**CCDC 1817993**) с тепловыми эллипсоидами с вероятностью 50%.

Принципиально важно подчеркнуть, что соединения **19.2-19.3**, как выше отмечалось, не проявляют флуоресценции, тогда как все фотопродукты **45.2-45.3** являются флуоресцентами. Спектральные и флуоресцентные свойства как исходных имидазол-2-онов **19.2-19.3**, так и продуктов их фотопревращения **45.2-45.3** отражены на рис.10-12 и в таблицах 1-3.

На рис. 10 приведены спектры поглощения соединения **19.3f** (кр.1), фотопродукта **45.3a** (кр.2), а также его спектры возбуждения флуоресценции (кр.3) и флуоресценции (кр.4), свидетельствующие о том, что по сравнению с исходным соединением в спектре поглощения фотопродукта проявляется дополнительная полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом при 415 нм. В отличие от исходного вещества фотопродукт характеризуется полосой флуоресценции с максимумом при 507 нм, принадлежность которой фотопродукту подтверждается спектром возбуждения флуоресценции. Отметим также, что для этого соединения характерен большой сдвиг Стокса (более 90 нм) (табл.1).

74



Рис. 10. Спектры поглощения (1,2) и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 507$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 415$  нм (4) для соединений **19.3f** (1) и **45.3a** (2,3,4) в NMP.

**Таблица 1.** Спектральные и флуоресцентные характеристики производных имидазол-2онов, содержащих фрагмент димедона, **19.3** и **45.3** в N-метил-2-пирролидоне.

Соединение	$\lambda^{abs}$ , HM	ε, Л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\lambda^{fl}$ , нм	Δλ, нм	$\phi^{fl}$
19.3f	282	11250	-	-	-
45.30	284	29000	507	02	0.42
75.5a	415	6000			
19 3d	287	18250	-	_	-
17.50	330	9000			
45 3h	287	27250	525	110	0.13
-0.00	415	4500	525		
10 3h	284	18750	-	-	-
17.311	330	9500			
	286	39000	505	90	0.31
45.3d	315	4500			
	415	6000			
19 3f	280	16000	_	-	-
17.51	382	11000			
45.3c	290	51750	503	98	0.14
	365	8750	505		
	405	4750			
19.3c	284	17500	-	-	-
45.3e	284	28500	500	90	0.32

410	4500		

<u>Примечание:</u>  $\lambda^{abs}$ ,  $\lambda^{fl}$  – максимумы поглощения и флуоресценции, соответственно;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения;  $\Delta \lambda = \lambda^{fl} - \lambda^{abs}$  – сдвиг Стокса;  $\phi^{fl}$ - абсолютный квантовый выход флуоресценции.

Анализ спектрально-флуоресцентных характеристик имидазол-2-онов **45.3** показывает, что наблюдается их незначительная зависимость от природы заместителей, тем не менее, отметим, что наименьшая интенсивность флуоресценции зафиксирована для соединений с электронноакцепторными заместителями -Br (**45.3b**) и –CN (**45.3c**).

Спектрально-флуоресцентные характеристики соединений **19.2d** и **45.2b** представлены на рис. 11, а для остальных производных **19.2** и **45.2** приведены в Приложении.



Рис.11. Спектры поглощения (1,2) и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 500$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 450$  нм (4) для соединений **19.2d** (1) и **45.2b** (2,3,4) в NMP.

В отличие от соединений **19.3**, производные **19.2**, содержащие фрагмент 4гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она, характеризуются батохромно сдвинутыми полосами поглощения фотопродукта, и несколько меньшими сдвигами Стокса (55-63 нм) (табл.2). При этом положение полос флуоресценции этих соединений незначительно зависит от природы заместителей и практически совпадает с положением полос флуоресценции фотопродуктов **45.3**.

**Таблица 2.** Спектральные и флуоресцентные характеристики производных имидазол-2онов **19.2** и **45.2** в N-метил-2-пирролидоне.

Соединение	$\lambda^{abs}$ , HM	ε, Л моль⁻¹ см⁻¹	$\lambda^{fl}$ , нм	Δλ, нм	$\phi^{fl}$
19.2d	295	8750	-	-	-
45.2b	269	29000	503	58	0.38

	287пл	17500			
	324	7250			
	338	8500			
	430	10500			
	445пл	10250			
	296	9500			
19.2c	325	9000	-	-	-
	430	250			
	268	30250			
	290	20500			
45.20	340пл	7250	502	50	0.12
45.28	350	9500	505	58	0.13
	430	8500			
	445	8250			
10.21	294	8750			
19.2d	325	8500	-	-	-
	267	21250			
	290	13000			
45.2d	336пл	4750	500	55	0.46
	430	5750			
	445	5750			
	295	6250			
19.2e	380	7000	-	-	-
	450	425			
	268	25000			
	393	18500			
45.2c	382	9250	503	63	0.20
	424	6000			
	440пл	5500			
	295	56000			
19.2h	377	7750	-	-	-
	435	8000			
	265	19250			
45.2e	290	13000	497	61	0.18
	382	5750			

415пл	4250		
436пл	3750		

При планировании синтеза следует, на наш взгляд, учитывать, что Стоксов сдвиг для тиенильного производного **45.2f** уступает таковым для двух предыдущих систем (рис.12, табл. 3).



Рис. 12. Спектры поглощения (1,2) и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 459$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 417$  нм (4) для соединений **19.2a** (1) и **45.2f** (2,3,4) в NMP.

**Таблица 3.** Спектральные и флуоресцентные характеристики тиенил производных имидазол-2-онов **19.2a** и **45.2f** в *N*-метил-2-пирролидоне.

Соединение	λ <sup>abs</sup> , нм	ε, Л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\lambda^{fl}$ , нм	Δλ, нм	$\phi^{fl}$
19.2a	270	12000		-	-
	308	11250			
45.2f	280	33250	459	42	0.33
	308	11250			
	322	8750			
	402	15750			
	417	16250			

Подводя итоги этого раздела диссертации, можно констатировать, что предложен общий, простой и эффективный метод синтеза полициклических производных имидазолонов из легкодоступных исходных соединений. Ключевой стадией разработанного метода является фотоиндуцированная циклизация, сопровождающаяся элиминированием молекулы воды. При этом, в отличие от исходных соединений, все фотохимически синтезированные полициклические продукты обладают интенсивной флуоресценцией, квантовый выход которой незначительно зависит от природы заместителей. Сдвиги Стокса соединений достигают 110 нм, что в совокупности позволяет, на наш взгляд, рассматривать полученные в настоящей работе имидазолоны в качестве потенциальных элементов архивной оптической памяти.

#### 2.4. Биологическая активность синтезированных дигетарилэтенов.

Ранее в нашей лаборатории были синтезированы дигетарилэтены, которые показали значительную ингибирующую активность по отношению к микобактериальным протеинкиназам, превосходящую таковую для эталонного малеинимида **46**. В продолжение этого цикла исследований в Отделе генетических основ биотезнологии Института общей генетики РАН (зав. отделом проф. В. Н. Даниленко) были изучены в качестве ингибиторов протеинкиназ производные пиррола **1** и **5** (схема 33).





Биологическая активность соединений оценивалась при помощи тест-системы *M. Smegmatis aphVIII*+, разработанной сотрудниками Института общей генетики для отбора ингибиторов микобактериальных протеинкиназ (авторы патента: О. Б. Беккер, Д. А. Маслов, В. Н. Даниленко). Основным звеном данной тест-системы является фермент аминогликозид-3-фосфотрансфераза тип VIII (*AphVIII*) штамма *Streptomycesrimosus ATCC 10970*, определяющий устойчивость актинобактерий к антибиотикам группы аминогликозидов. Ключевой особенностью AphVIII *S. Rimosus ATCC 10970* является зависимость активности фермента от уровня его фосфорилирования серин-треониновыми протеинкиназами (СТПК) [137]. Сравнительный анализ канамицинкиназной активности показал, что фосфорилированная форма AphVIII в 6-7 раз активнее нефосфорилированной [138]. Геном штамма *M. Smegmatis mc2 155* содержит 13 генов серин-треониновых протеинкиназ (СТПК) эукариотического типа, 6 из которых (PknA, PknB, PknF, PknK, PknG, PknL) являются высокогомологичными СТПК *M. tuberculosis*.

В валидированной тест-системе *M. Smegmatis aphVIII*+ дисковым методом проводился скрининг 6 веществ (1a-b, 5a-d), результаты которого представлены в табл. 4.

С Образец	10 нмоль/диск	10 нмоль/диск + канамицин	100 нмоль/диск	100 нмоль/диск + канамицин
LHC – 1322 (1a)	-	-	-	-
LHC – 1323 (1b)	-	-	-	-
LHC – 1324 (5b)	-	-	7 мм	9 мм
LHC – 1325 (5d)	-	7 мм	-	9 мм
LHC – 1326 (5a)	7 мм	9 мм	9 мм	11 мм
LHC – 1327 (5c)	-	7 мм	9мм	11 мм

Таблица 4. Диаметр зон ингибирования роста культуры *M. Smegmatis aphVIII*+.

В результате эксперимента было продемонстрировано, что наибольшей активностью обладает образец LHC – 1326 (**5a**), проявивший себя не только, как ингибитор протеинкиназ (тест с канамицином), но и как антибактериальный агент с иным механизмом действия (подавляет рост бактериальной культуры в пробе без добавления канамицина). Несколько менее активен образец LHC – 1327 (**5c**), не проявивший антибактериального действия в концентрации 10 нмоль/диск. Образец LHC – 1325 (**5d**) показал себя как слабый ингибитор протеинкиназ. Образец LHC – 1324 (**5b**) обладает слабыми свойствами ингибитора протеинкиназ, а также иным слабым механизмом антибактериальной активности.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности направленного изучения дигетарилэтенов в качестве биологически активных соединений.

80

#### 3. Экспериментальная часть.

Спектры ЯМР были зарегистрированы на спектрометрах "Bruker AM300" (<sup>1</sup>H – 300 МГц, <sup>13</sup>C – 75 МГц), "Bruker Avance 400" (<sup>1</sup>H – 400 МГц, <sup>13</sup>C – 101 МГц), "Bruker DRX500" (<sup>1</sup>H – 500 МГц, <sup>13</sup>C – 125 МГц), "Bruker AV600" (<sup>1</sup>H – 600 МГц, <sup>13</sup>C – 151 МГц) в растворах ДМСО-*d*<sub>6</sub>. В качестве внутреннего стандарта использовали химические сдвиги сигналов остаточных протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя ( $\delta_{\rm H}$  2.50 м.д.,  $\delta_{\rm C}$  39.52 м.д.).

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре "Bruker ALPHA-T FT-IR". Использовалась прессовка с KBr.

Масс-спектры высокого разрешения (ионизация электрораспылением) зарегистрированы на спектрометре "Bruker microTOF II".

Температуры плавления определяли на столике Boetius и не корректировали.

Коммерчески доступные реагенты и растворители использовались без дополнительной очистки.

Фотохимические реакции проводили в коммерческих плоскодонных емкостях на 10 мл, чашках Петри. УФ-облучение проводили с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 W).

Спектрально-флуоресцентные свойства изучались в Центре Фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в лаборатории под руководством Барачевского В.А.

Флуоресцентные измерения проводили на спектрофлуориметре «CARY ECLIPSE» (Varian) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. Рабочая концентрация растворов составляла C=4×10<sup>-5</sup>M. Напряжение на фотоумножителе спектрофлуориметра составляло 600 В. Спектральная ширина щели монохроматоров возбуждения и испускания – 5 нм. В качестве растворителя использовали N-метил-2-пирролидон (NMP). Облучение проводили через светофильтр УФС - 1 светом ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-4 фирмы «Нататаtsu». Квантовые выходы флуоресценции измерялись по стандартной методике [138]. В качестве стандарта использовали раствор бисульфата хинина в 0,1н серной кислоте ( $\phi^{fl} = 0.55$ ). Измерения проведены в одинаковых условиях.

#### 3.1. Экспериментальная часть к разделу 2.1.

#### Методика получения пирролов 1

Смесь арилглиоксаля гидрата 2 (2 ммоль), 1,3-дикарбонильного соединения 3 (2 ммоль) и енаминона 3 (2 ммоль) в 10 мл метанола кипятят с обратным холодильником в

81

течение 5 часов. Затем реакционную массу охлаждают, растворитель упаривают и остаток перекристаллизовывают из изопропилового спирта, получая целевые пирролы **1**.

2-(4-Бромфенил)-3-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1-(3-метоксипропил)-6,6диметил-1,5,6,7-тетрагидро-4H-индол-4-он (**1a**, LHC – 1322)

OMe OH OH Br

Твердое белое вещество; выход 63%; Т<sub>пл</sub> = 256-257°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6) δ 10.57 (уш.с, 1H, OH), 7.56 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.20 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.87 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.94 – 3.82 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.16 (т, J = 5.8 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.10 (с, 2H, CH<sub>3</sub>), 2.75 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.18 (д, J = 6.0 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.12 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 1.68-1.59 (м, J = 6.7 Гц,

2H, CH<sub>2</sub>), 1.09 (с, 6H, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 191.57, 165.62, 163.57, 160.33, 142.63, 132.20, 131.66, 131.22, 130.99, 121.11, 117.14, 110.18, 99.98, 96.49, 68.48, 57.69, 52.27, 41.15, 35.36, 34.70, 30.04, 28.43, 28.23, 19.27. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3491, 3096. 2957, 2925, 2869, 2676, 2361, 1672, 1642, 1602, 1565, 1545, 1518, 1490, 1448, 1417, 1395, 1367, 1265, 1219, 1184,1123, 1103, 1086, 1009, 999. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>BrNO<sub>5</sub> (M+H)<sup>+</sup> 513.1150. Найдено 513.1152.

## 2-(4-Бромфенил)-3-(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-1-(3-метоксипропил)-6,6диметил-1,5,6,7-тетрагидро-4H-индол-4-он (**1b**, LHC – 1323)



<sup>оме</sup> Твердое белое вещество; выход 65%; Т<sub>пл</sub> = 241-242°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6) δ 10.67 (с, 1Н, ОН), 7.77-7.75 (д, J = 7.9 Гц, 1Н, СН<sub>Аг</sub>), 7.61-7.54 (м, 3H, СН<sub>Аг</sub>), 7.35 – 7.28 (м, 2H, СН<sub>Аг</sub>), 7.27-7.21 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.90-3.88 (д, J = 7.3 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.21 (т, J = 5.8 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.12 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.85-2.75 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.29-2.12 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.74-

1.65 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3491, 3096, 957, 2925, 2669, 2676. 2361, 1672, 1654, 1602, 1565, 1518, 1490, 1448, 1417, 1395, 1367, 1265, 1219, 1103. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>BrNO<sub>5</sub> (M+H)<sup>+</sup> 574.0865. Найдено: 574,0860.

#### Методика получения пирролов 5.

Смесь ацетоуксусного эфира 6 (2 ммоль) и ароматического амина 7 (2 ммоль) в 5 мл этанола перемешивают при комнатной температуре в течение 2х часов. Затем к реакционной массе добавляют 4-гидроксикумарин 8 (2 ммоль) и арилглиоксаль 2 (2 ммоль) и кипятят с обратным холодильником 4 часа. По окончанию времени кипячения

смесь охлаждают до комнатной температуры, растворитель упаривают и остаток перекристаллизовывают из изопропилового спирта, получая целевые пирролы 5.

Этил 5-(4-бромфенил)-4-(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-1-(4-метоксифенил)-2метил-1H-пиррол-3-карбоксилат (**5***a*, LHC – 1326)



Твердое белое вещество; выход 66%; Т<sub>пл</sub> = 228-230°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6) δ 10.76 (с, 1Н, ОН), 7.79 (д, J = 7.9 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (т, J = 7.8 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.36 (с, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 – 7.26 (м, 3Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 – 7.09 (м, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.07 – 6.97 (м, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 6.93 (д, J = 8.3 Гц, 3Н, CH<sub>Ar</sub>), 3.99 (к, J = 6.9 Гц, 2Н, CH<sub>2</sub>), 3.76 (с,

3H, CH<sub>3</sub>O), 2.35 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.39, 162.12, 160.45, 158.83, 152.36, 137.65, 132.82, 131.95, 131.56, 130.82, 130.68, 129.77, 129.66, 129.49, 123.87, 123.47, 120.76, 116.02, 115.97, 114.54, 114.26, 111.95, 111.70, 100.74, 58.71, 55.31, 13.85, 12.68. ИК (KBr) v, см<sup>-1</sup>: 3447, 3077, 2974, 2929, 2838,2358, 1705, 1702, 1609, 1554, 1504, 1486, 1419, 1375, 1303, 1296, 1251, 1205, 1173, 1152, 134, 1087, 1067, 1009. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>BrNO<sub>6</sub> (M+H)<sup>+</sup> 574.0865. Найдено: 574.0869.

## Этил 5-(4-фторфенил)-4-(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-1-(4-метоксифенил)-2метил-1H-пиррол-3-карбоксилат (**5b**, LHC – 1324)



Твердое белое вещество; выход 69%; Т<sub>пл</sub> = 228-230°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6) δ 10.72 (с, 1Н, ОН), 7.78 (д, J = 7.8 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.62 – 7.54 (м, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.37 – 7.26 (м, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.16 (д, J = 12.2 Гц, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.08 – 6.90 (м, 6Н, CH<sub>Ar</sub>), 4.00 (к, J = 6.5 Гц, 2Н, CH<sub>2</sub>), 3.75 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>O), 2.35 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>), 0.93 (т, J = 7.1

Гц, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.44, 162.15, 162.01, 160.38, 158.78, 152.34, 137.30, 133.09, 131.90, 131.74, 131.68, 129.77, 129.50, 127.84, 123.84, 123.43, 115.99, 114.78 (д, J<sub>CF</sub> = 21.2 Гц) 114.46, 114.20, 111.58 (д, J<sub>CF</sub> = 24.5 Гц), 100.85, 58.66, 55.30, 13.86, 12.68. ИК (KBr) v, см<sup>-1</sup>: 3425, 3255, 3074, 2974, 2935, 283, 2372, 1703, 1616, 1558, 1516, 1500, 1458, 1419, 1377, 1300, 1253, 1199, 1172, 1091, 1033. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>FNO<sub>6</sub> (M+H)<sup>+</sup> 514.1665. Найдено: 514.1670.

Этил 5-(4-бромфенил)-4-(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-2-метил-1-(p-толил)-1Hпиррол-3-карбоксилат (**5***c*, LHC – 1327)



Твердое белое вещество; выход 70%; Т<sub>пл</sub> = 228-230°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 10.76 (с, 1H, OH), 7.79 (д, J = 7.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (т, J = 7.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.36 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 – 7.26 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 – 7.09 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.07 – 6.97 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.97 – 6.89 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 3.99 (к, J = 6.9 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.76 (с, 3H,

СН<sub>3</sub>О), 2.35 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 164.38, 162.11, 160.54, 152.36, 137.97, 137.43, 134.49, 132.66, 131.96, 131.54, 130.82, 130.67, 129.84, 128.54, 128.36, 128.11, 123.87, 123.47, 120.76, 116.02, 115.99, 112.16, 111.85, 100.66, 58.72, 20.69, 13.85, 12.70. ИК (KBr) v, см<sup>-1</sup>: 3447, 3291, 3232, 3089, 3041, 2978, 2924, 2733, 2358, 1918, 1720, 1612, 1552, 1528, 1518, 1486, 1417, 1378, 1362, 1198, 1172, 1150, 1133, 1009, 1049. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>BrNO<sub>5</sub> (M+H)<sup>+</sup> 558.0916. Найдено: 558.0910.

Этил 4-(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-2-метил-1-(р-толил)-5-(4-фторфенил)-1Hпиррол-3-карбоксилат (5d, LHC – 1325)



Твердое белое вещество; выход 69%; Т<sub>пл</sub> = 228-230°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6) δ 10.76 (с, 1H, OH), 7.78 (д, J = 7.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 (т, J = 8.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.35-7.27 (м, 3H), 7.23-7.13 (м, 3H), 7.04 – 6.98 (м, 2H), 6.91-6.87 (м, 2H), 3.99 (к, J = 6.5, 6.0 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (т, J = 7.1 Гц, 3H,

CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 164.44, 162.13, 162.02, 160.43, 152.34, 137.88, 137.08, 134.58, 132.93, 131.90, 131.73, 131.67, 129.75, 128.13, 127.81, 123.84, 123.44, 115.99, 114.78 (д, *J*<sub>CF</sub> = 21.6 Гц), 111.75 (д, *J*<sub>CF</sub> = 28.4 Γц), 100.81, 58.67, 20.66, 13.85, 12.70. ИК (KBr) v, см<sup>-1</sup>: 3410, 3232, 3070, 3039, 2974, 2927, 2369, 1928, 1909, 1704, 1616, 1558, 1539, 1500, 1459, 1419, 1300, 261, 1199, 1153, 1091, 1049, 1014, 968. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>FNO<sub>5</sub> (M+H)<sup>+</sup> 498.1716. Найдено: 498.1720.

#### Методика получения пирроло[2,3-d]пиримидин-2,4(3H)-дионов 9.

Смесь арилглиоксаля 2(1 ммоль), 2-аминоурацила 7(0.9 ммоль) и циклического 1,3дикарбонильного соединения 3 (1 ммоль) в уксусной кислоте кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов. По окончанию времени смесь охлаждали до комнатной температуры и твердый продукт отфильтровывали. Затем для удаления следов уксусной кислоты твердый продукт кипятили в 50 мл воды, охлаждали и отфильтровывали, получая целевые продукты 9.



5-(4-Гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-1,3-диметил-6-(тиофен-3-ил)-1,7дигидро-2H-пирроло[2,3-d]пиримидин-2,4(3H)-дион (**9a**)

Твердое желтое вещество; выход 40%; Т<sub>пл</sub> <300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.68 (уш.с, 1H, OH), 11.02 (с, 1H, NH), 7.89 (с, 1H, CH<sub>thienyl</sub>), 7.75 – 7.33 (м, 5H, CH<sub>Ar</sub> + CH<sub>thienyl</sub>), 7.21 (с, 1H, CH<sub>thienyl</sub>), 3.58 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 166,4, 161.9, 159.6, 154.4,

152.5, 142.3, 138, 128.3, 125.3, 123.3, 121.7, 117.4, 116.4, 107.7, 103.7, 31.7, 29.4. Массспектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S (M+H)<sup>+</sup> 422.0810. Найдено 422.0815.

# 5-(4-Гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-1,3-диметил-6-(тиофен-2-ил)-1,7-дигидро-2Hпирроло[2,3-d]пиримидин-2,4(3H)-дион (**5b**)



Твердое желтое вещество; выход 72%;  $T_{III} < 300$ °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  11.81 (с, 1H, OH), 11.14 (с, 1H, NH), 7.91 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.68 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 – 7.28 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.05 (т, *J* = 4.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.58 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  169,162.1, 159.5, 154.1, 152.5, 139.1, 138.7, 128.7, 128.4, 125.5, 123.9, 117.7, 115.1, 108.2, 102.9. 33.2, 30.1 Масс-спектр высокого

разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S (M+H)<sup>+</sup> 422.0810. Найдено 422.0811.

5-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1,3-диметил-6-(тиофен-3-ил)-1,7-дигидро-2H-пирроло[2,3-d]пиримидин-2,4(3H)-дион (**5**c)



Твердое желтое вещество; выход 50%; Т<sub>пл</sub> 288-289°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.50 (с, 1H, OH), 10.99 (с, 1H, NH), 7.63 – 7.40 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 – 7.08 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.07 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.53 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.16 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 194.4, 162.6, 159.6, 154.4, 153.4, 142.3, 138, 128.2, 125.2, 121.7, 108, 101, 92.4, 31.5, 29.5, 21. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S

(М+Н)<sup>+</sup> 386.0810. Найдено 386.0809.

5-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1,3-диметил-6-(тиофен-2-ил)-1,7-дигидро-2H-пирроло[2,3-d]пиримидин-2,4(3H)-дион (**5d**)



Твердое желтое вещество; выход 44%; Т<sub>пл</sub> 275-276°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.64 (с, 1H, OH), 11.06 (с, 1H, NH), 7.47 – 7.29 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.12 – 6.97 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.08 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.54 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 196,1, 162,3, 160,1. 155,2, 154,3, 141,2, 138,1, 129,5, 128,7, 109, 101,3, 94,1, 32,3, 30,7, 21,2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S (M+H)<sup>+</sup> 386,0810. Найдено 386,0811.

#### Методика синтеза производных индола 13.

Смесь арилглиоксаля 2(1 ммоль), анилина (1 ммоль) и циклического 1,3-дикарбонильного соединения 3 (1 ммоль) в этаноле кипятили с обратным холодильником в течение 2,5 часов. По окончанию времени смесь охлаждали до комнатной температуры и твердый продукт отфильтровывали, получая целевые продукты 13.

4-Гидрокси-6-метил-3-(5-метил-2-(4-хлорофенил)-1Н-индол-3-ил)-2Н-пиран-2-он (13.1а)



Твердое белое вещество; выход 48%; Т<sub>пл</sub> = 300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>); δ 11.36 (уш. с, 1Н, ОН), 10.99 (уш.с, 1Н, NН), 7.57 (д, *J* = 8.6 Гц, 2Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.46 (д, *J* = 8.5 Гц, 2Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.29 (д, *J* = 8.6 Гц, 1Н, СН<sub>Ar</sub> ), 6.96-6.93 (м, 2Н, СН<sub>Ar</sub>), 6.12 (с, 1Н, СН<sub>руг</sub>), 2.33 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>), 2.25 (с, 3H, СН<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 166.97, 163.69, 161.46,

134.58, 134.30, 132.27, 131.61, 129.13, 128.53, 128.01, 127.43, 123.36, 118.97, 110.92, 103.48, 100.17, 95.70, 21.22, 19.47. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3399, 3307, 3087, 2927, 2855, 2728, 2676, 2361, 2325, 1844, 1653, 1648, 1595, 1583, 1568, 1537, 1484, 1444, 1394, 1355, 1319, 1253, 1224, 1095, 1171, 1151, 1095, 1077, 1052, 1001, 991, 922, 840, 819. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>CINO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 366.0891. Найдено: 366.0903.

4-Гидрокси-6-метил-3-(5-хлор-2-(4-хлорфенил)-1Н-индол-3-ил)-2Н-пиран-2-он (13.1b).



Твердое желтое вещество; выход 35%. Т<sub>пл</sub> > 300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.72 (уш.с, 1Н, ОН), 11.17 (с, 1Н, NН), 7.58 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.49 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.41 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.17 – 7.09 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.12 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.25 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 167.16, 163.58, 161.79, 136.09, 134.63, 132.23, 131.68, 129.96, 128.63, 128.25, 123.65, 121.59, 118.53, 112.76, 103.71, 100.12, 94.87, 19.47. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 386.0351. Найдено: 386.0355.

# 3-(5-Бром-2-(4-изопропилфенил)-1Н-индол-3-ил)-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-он (**13.1c**).



Твердое белое вещество; выход 37%;  $T_{III} > 300$ °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  11.59 (уш.с, 1H, OH), 11.10 (уш.с, 1H, NH), 7.52 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40 – 7.16 (м, 6H, CH<sub>Ar</sub>), 6.12 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.98 – 2.81 (м, 1H, CH), 2.26 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  167.20, 163.71, 161.67, 147.87, 137.22,

134.73, 130.94, 130.23, 126.52, 123.62, 121.15, 113.05, 111.39, 109.35, 102.55, 100.12, 95.20, 33.14, 23.71, 19.47. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>BrNO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 438.0705. Найдено: 438.0706.

3-(2-(4-Бромфенил)-5-метокси-1Н-индол-3-ил)-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-он (13.1d)



Твердое белое вещество; выход 40%;  $T_{III} = 279-280^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  11.36 (уш. с, 1H, OH), 10.97 (уш. с, 1H, NH), 7.59 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.48 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.29 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.76 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.60 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.12 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.69 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.25 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц,

ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 166.92, 163.63, 161.45, 153.44, 134.96, 132.66, 131.42, 129.33, 128.30, 120.22, 112.04, 111.94, 103.81, 101.05, 100.22, 95.66, 55.37, 19.48. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3401, 3316, 3102, 3010, 2957, 2834, 2680, 2568, 2533, 2371, 2315, 2064, 1847, 1653, 1585, 1566, 1537, 1512, 1484, 1442, 1393, 1357, 1287, 1240, 1222, 1204, 1171, 1155, 1120, 1080, 1071, 1053, 1008, 994, 922. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 426.0335. Найдено: 426.0314.

4-Гидрокси-3-(2-(4-изопропилфенил)-5-метокси-1Н-индол-3-ил)-6-метил-2Н-пиран-2-он (**13.е**)



Твердое белое вещество; выход 38%; Т<sub>пл</sub> = 265-266°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 11.20 (уш. с, 1H, OH), 10.90 (уш. с, 1H, NH), 7.49 (д, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.29-7.25 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 6.74 (дд, *J* = 8.7, 2.4 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.58 (д, *J* = 2.3 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.12 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.70 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.94-2.84 (м, 1H, CH), 2.26 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.21 (с, 6H,

2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 166.94, 163.80, 162.85, 153.36, 147.27, 136.28, 131.23, 130.92, 129.61, 126.40, 126.31, 111.72, 111.38, 102.70, 100.83, 100.22, 96.04, 55.40, 33.12, 23.76, 19.46. ИК (KBr), v, cm<sup>-1</sup>: 3409, 3326, 3073, 2996, 2956, 2934, 2869, 2830, 2734, 2325, 1850, 1683, 1653, 1644, 1581, 1566, 1543, 1488, 1462, 1450, 1413, 1392, 1292, 1266, 1199, 1168, 1154, 1076, 1043, 1023, 992, 919. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 390.1700. Найдено: 390.1697.

#### 4-Гидрокси-6-метил-3-(2-(4-фторфенил)-5-метил-1Н-индол-3-ил)- 2Н-пиран-2-он (13f)



Твердое черное вещество; выход 46%; Т<sub>пл</sub> = 270-271°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 11.30 (уш. с, 1Н, ОН), 10.94 (уш. с, 1Н, NН), 7.64 – 7.55 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 – 7.21 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 6.96 – 6.90 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.11 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.34 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 167.04, 163.81, 162.13, 161.43, 160.51, 134.58 (д, J<sub>CF</sub> =

31. 7 Гц), 129.93, 129.21, 128.38 (д, J<sub>CF</sub> = 8 Гц), 127.35, 123.10, 118.85, 115.44 (д, J<sub>CF</sub> = 21.5 Гц), 110.85, 102.83, 100.19, 95.78, 21.24, 19.48. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3415, 3162, 2911, 2855, 2676, 2641, 2365, 2315, 2229, 1873, 1840, 1654, 1589, 1549, 1506, 1484, 1442, 1396, 1350, 1313, 1227, 1186, 1170, 1158, 1097, 1077, 1050, 999, 921. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>FNO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 350.1187. Найдено: 350.1183.

4-Гидрокси-6-метил-3-(6-(4-хлорфенил)-5H-[1,3]диоксоло[4,5-f]индол-7-ил)-2H-пиран-2-он (13g)



Твердое коричневое вещество; выход 36%;  $T_{пл}$  300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 11.32 (уш. с, 1H, NH), 7.51 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.43 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.90 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.55 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.09 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 5.93 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.24 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  167.01, 163.54, 161.28, 144.36, 142.10, 132.77, 132.34, 131.06, 130.97,

128.38, 127.39, 122.95, 104.45, 100.20, 100.09, 97.91, 95.50, 91.78, 19.39. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3405, 3324, 3089, 2965, 2884, 2770, 2687, 2658, 2630, 2408, 1662, 1653, 1593, 1570, 1533, 1490, 1467, 1443, 1396, 1361, 1340, 1286, 1244, 11878, 1174, 1158, 1093, 1038, 991, 949, 920. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для Масс-спектр высокого разрешения.

4-Гидрокси-3-(2-(4-хлорфенил)-5-метил-1Н-индол-3-ил)-2Н-хромен-2-он (13.2а)



Твердое белое вещество; выход 47%; Т<sub>пл</sub> = 300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>): δ 11.55 (уш. с, 1Н, ОН), 11.05 (уш. с, 1Н, NН), 7.91 (д, *J* = 7.8 Гц, 1Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.72-7.64 (м, 1Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.59 (д, *J* = 8.6 Гц, 2Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.49 – 7.37 (м, 4Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.35 (д, *J* = 8.6 Гц, 1Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.03-6.95 (м, 2Н, СН<sub>Ar</sub>), 2.33 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>).<sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 161.94, 161.68,

152.68, 135.53, 134.78, 132.13, 131.88, 131.85, 129.21, 128.60, 128.19, 127.83, 123.90, 123.62, 123.53, 118.55, 116.19, 111.08, 109.49, 102.24, 99.11, 21.13. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3432, 3295, 3108, 3065, 3037, 2911, 2853, 2726, 2361, 2325, 1671, 1609, 1576, 1567, 1558, 1539, 1495, 1465, 1417, 1339, 1309, 1266, 1241, 1195, 1155, 1135, 1095, 1053, 1011, 963. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 402.0891. Найдено: 402.0876.

3-(2-(4-Бромфенил)-5-метил-1H-индол-3-ил)-4-гидрокси-5,6-дигидро-2H-хромен-2-он (**13.2b**)



Твердое белое вещество; выход 72%; Т<sub>пл</sub> = 300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 11.56 (уш. с, 1H, OH), 11.05 (уш. с, 1H, NH), 7.91 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71-7.67 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.47 – 7.32 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.02-6.9 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.33 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 162.00, 161.75, 152.71,

135.61, 134.83, 132.24, 132.22, 131.58, 129.25, 128.53, 127.91, 123.99, 123.68, 123.63, 120.56, 118.62, 116.26, 116.21, 111.16, 102.30, 99.13, 21.20. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3443, 3353, 3299, 3066, 3038, 2913, 2854, 2728, 2315, 1954, 1918, 1799, 1672, 1616, 1576, 1565, 1533, 1495, 1484, 1465, 1415, 1377, 1334, 1310, 1266, 1241, 1187, 1155, 1132, 1101, 1077, 1054, 1031, 1007, 962, 944, 897. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 446.0386. Найдено: 446.0374.

3-Гидрокси-2-(2-(4-хлорфенил)-5-метил-1Н-индол-3-ил)-5,5-диметилциклогек-2-ен-1-он (**13.3***a*)



Твердое белое вещество; выход 55%; Т<sub>пл</sub> = 235-236°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 11.21 (уш. с, 1H, OH), 10.10 (уш. с, 1H, NH), 7.56 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.42 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.91 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.86 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.47-2.60 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.21-2.40 (м, 2H+3H, CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>), 1.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (с,

3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 196.42, 172.14, 134.69, 133.98, 132.57, 131.28,

129.77, 128.31, 128.12, 126.96, 123.10, 118.96, 110.79, 108.53, 105.22, 50.75, 43.10, 31.64, 28.24, 21.34. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3395, 3143, 2959, 2940, 2871, 2722, 2653, 2306, 1873, 1825, 1646, 1635, 1612, 1570, 1653, 1484, 1448, 1400, 1361, 1329, 1288, 1245, 1172, 1151, 1138, 1091, 1062, 1026, 1010, 930. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 380.1412. Найдено: 380.1395.

2-(2-(4-Бромфенил)-5-метил-1Н-индол-3-ил)-3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**13.3b**)



Твердое белое вещество; выход 67%;  $T_{III} = 260-261^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  11.21 (уш. с, 1H, OH), 10.08 (уш. с, 1H, NH), 7.56 (д,  $J = 8.5 \Gamma$ ц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 (д,  $J = 8.5 \Gamma$ ц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.26 (д,  $J = 8.2 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.91 (д,  $J = 8.3 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.87 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.50 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.45-2.26 (м, 2H+3H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 1.18 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (с, 3H, CH<sub>2</sub>)

CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 171.88, 134.64, 133.95, 132.87, 131.11, 129.71, 128.35, 126.88, 123.03, 119.75, 118.89, 110.71, 108.47, 105.20, 31.54, 28.19, 28.13, 21.25. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3397, 3112, 3006, 2938, 2875, 2722, 2655, 2614, 2489, 2431, 1653, 1610, 1560, 1536, 1484, 1448, 1396, 1361, 1329, 1286, 1244, 1195, 1150, 1074, 1026, 1011, 1004, 931, 901. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>BrNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 424.0907. Найдено: 424.0897.

3-Гидрокси-2-(2-(4-фторфенил)-5-метил-1Н-индол-3-ил)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**13.3c**)



Твердое желтое вещество; выход 49%; T<sub>пл</sub> = 237-238°C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.16 (уш.с, 1H, OH), 10.04 (уш.с, 1H, NH), 7.64 – 7.52 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.32 – 7.15 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 6.95 – 6.83 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.64 – 2.50 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 – 2.20 (м, 2H+3H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>), 1.18 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 197.50, 173.23, 163.17,

161.55, 135.66(д, J<sub>CF</sub> = 26.3 Гц), 135.57, 131.40, 131.01, 129.64, (d, J<sub>CF</sub> = 7.8 Гц) 129.61, 128.02, 123.96, 120.01, 116.41, 116.34 (д, J<sub>CF</sub> =21.3 Гц), 111.86, 109.77, 105.65, 51.96, 44.24, 32.80, 29.42, 29.32, 22.50. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>FNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 364.1712. Найдено 364.1720

2-(5-Бром-2-(4-хлорфенил)-1Н-индол-3-ил)-3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**13.3d**)



Твердое белое вещество; выход 45%; Т<sub>пл</sub> > 300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.58 (уш.с, 1Н), 10.29 (уш.с, 1Н), 7.57 (д, *J* = 8.6 Гц, 2Н), 7.46 (д, *J* = 8.6 Гц, 2Н), 7.34 (д, *J* = 9.1 Гц, 1Н), 7.23 – 7.15 (м, 2Н), 2.69 – 2.51 (м, 2Н), 2.41 – 2.20 (м, 2Н), 1.15 (с, 3Н), 1.11 (с, 3Н). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 199.57, 138.65, 135.33, 133.21, 130.87, 130.55, 128.10,

126.56, 125.89, 126.46, 125.67, 124.99, 124.55, 123.12, 122.05, 113.35, 110.65, 52.46, 32.98, 27.08. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>BrClNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 444.0365. Найдено: 444.0369.

3-Гидрокси-2-(2-(4-фторфенил)-5-метил-1Н-индол-3-ил)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**13.3**е)



Твердое желтое вещество; выход 49%;  $T_{III} = 237-238$ °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  11.16 (уш.с, 1H, OH), 10.04 (уш.с, 1H, NH), 7.64 – 7.52 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.32 – 7.15 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 6.95 – 6.83 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.64 – 2.50 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 – 2.20 (м, 2H+3H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>), 1.18 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  197.50, 173.23, 163.17, 161.55, 135.66(д, J<sub>CF</sub> = 26.3 Гц), 135.57, 131.40, 131.01, 129.64, (d, J<sub>CF</sub> = 7.8 Гц) 129.61, 128.02, 123.96, 120.01, 116.41, 116.34 (д, J<sub>CF</sub>)

=21.3 Гц), 111.86, 109.77, 105.65, 51.96, 44.24, 32.80, 29.42, 29.32, 22.50. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>FNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 364.1712. Найдено 364.1720

2-(2-(4-Хлорфенил)-5-метил-1Н-индол-3-ил)-3-гидроксициклопент-2-ен-1-он (13.4a)



Твердое белое вещество; выход 39%;  $T_{IIJ} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО - $d_6$ ):  $\delta$  11.66 (уш.мс, 1Н), 11.31 (уш. с, 1Н, ОН), 7.60 (д, J = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.44 (д, J = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 (д, J = 8.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.00 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.94 (д, J = 8.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.59 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 2.35 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО - $d_6$ ):  $\delta$  171.51, 134.57, 133.72,

132.36, 131.35, 129.11, 128.40, 128.11, 127.23, 124.78, 123.42, 119.46, 111.67, 110.83, 102.95, 21.30. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3409, 3012, 2977, 2919, 2855, 2639, 2595, 235, 1854, 1663, 1635, 1593, 1583, 1570, 1536, 1483, 1428, 1399, 1375, 1309, 1285, 1257, 1179, 1143, 1093, 1008, 902, 859, 826. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 338.0942. Найдено: 338.0934.

Методика синтеза имидазо[1,2-а]пиридинов 17.

Смесь 2-аминопиридина (1 ммоль), арилглиоксаля 2 (1 ммоль) и 1,3-дикарбонильного соединения 3 кипятили в уксусной кислоте в течение 5 часов. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и образовавшийся осадок отфильтровывали. Для удаления следов уксусной кислоты, осадок кипятили в 50 мл воды, охлаждали и отфильтровывали.

*3-(2-(4-Бромфенил)-6-метилимидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2- он (17.1а).* 



Твердое желтое вещество; выход 67%;  $T_{IIII} = 228-229^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.80 – 7.66 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.64 – 7.49 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.11 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.49 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):

*m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 411.0344. Найдено: 411.0350.

4-Гидрокси-6-метил-3-(2-(4-хлорфенил)-6-(трифторметил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-2H-пиран-2-он (**17.1b**).



Твердое желтое вещество; выход 56%;  $T_{nn} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.58 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.97 – 7.74 (м, 2H+1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 (д, *J* = 10.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.25 (c, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.35 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):

*m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 421.0566. Найдено: 421.0565.

3-(2-(4-Бромфенил)-6-(трифторметил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-он (**17.1c**).



Твердое белое вещество; выход 50%;  $T_{III} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.53 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.84 (д, *J* = 9.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.74 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.66 – 7.51 (м, 2H+1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.22 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.32 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения

(ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 465.0061. Найдено: 465.0070.

3-(2-(4-Бромфенил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-он (17.1d)



Твердое желтое вещество; выход 40%; Т<sub>пл</sub> = 250-251°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.05 – 7.89 (м, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.73 (д, *J* = 7.3 Гц, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.65 – 7.55 (м, 2H+1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.44 – 7.31 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.01 – 6.89 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.18 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.31 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 170.81, 164.00, 162.71, 153.78, 143.86, 140.28, 133.32,

131.46, 128.69, 126.18, 125.59, 120.94, 117.14, 116.06, 112.67, 100.90, 19.72. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 397.0187. Найдено: 397.0190.

2-(2-(4-Бромфенил)-6-метилимидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3-гидрокси-5,5диметилциклогекс-2-ен-1-он (**17.2***a*)



Твердое белое вещество; выход 70%; Т<sub>пл.</sub> >300°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.69 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 – 7.46 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.15 (д, *J* = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.58 (д, *J* = 16.5 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (д, *J* = 16.4 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 186.90, 142.75, 140.02, 134.01, 131.04,

128.60, 128.03, 122.29, 121.17, 120.22, 115.56, 114.78, 102.97, 46.97, 31.52, 29.04, 27.52, 17.71. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3539, 3107, 3050, 2954, 2923, 2861, 2363, 2325, 1648, 1607, 1560, 1507, 1487, 1457, 1415, 1360, 1269, 1228, 1165, 1137, 1037, 934, 837, 805, 666. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 425.0859. Найдено: 425.0874.



Твердое белое вещество; выход 73%; Т<sub>пл.</sub>>300°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 7.74 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.57 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 (д, *J* = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.41 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.16 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.58 (д, *J* = 17.1 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.39 (д, *J* = 16.3 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 М Гц,

ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 186.80, 142.66, 139.79, 133.45, 131.75, 129.13, 128.34, 128.21, 122.37, 121.40, 115.45, 114.85, 102.91, 46.98, 31.56, 29.09, 27.51, 17.73. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3418, 3092, 2955, 2864, 2809, 2707, 2649, 2346, 1701, 1657, 1595, 1560, 1525, 1488, 1448, 1416, 1356, 1269, 1254, 1137, 1093, 1037, 1012, 946, 839, 805, 724, 618. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 381.1364. Найдено: 381.1371.

2-(2-(4-Бромфенил)-6-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**17.2c**)



Твердое белое вещество; выход 84%;  $T_{пл.}>300^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 8.01 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.67 (м, 2H+1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.57 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 (д, *J* = 9.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.67 (д, *J* = 16.8 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37 (д, *J* = 16.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (c, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 142.63, 142.25, 133.90, 131.18, 128.76, 125.41, 122.66,

120.64, 118.94, 117.46, 115.28, 103.03, 46.95, 31.53, 29.36, 27.17. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3439, 3083, 2953, 2867, 2552, 2365, 1710, 1653, 1607, 1560, 1496, 1484, 1413, 1399, 1382, 1326, 1307, 1213, 1163, 1141, 1095, 1052, 1005, 909, 808, 730. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>:445.0313. Найдено: 445.0313

3-Гидрокси-2-(6-хлор-2-(4-хлорфенил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**17.2d**)



Твердое белое вещество; выход 85%; Т<sub>пл.</sub> 260-261°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 7.95 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.77 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.63 (д, *J* = 9.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.42 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.29 (д, *J* = 9.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.67 (д, *J* = 16.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (д, *J* = 16.5 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.16 (c, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 199.66,

142.60, 142.13, 133.45, 132.13, 128.51, 128.35, 125.59, 122.75, 119.07, 117.44, 115.31, 103.03, 46.77, 31.59, 29.44, 27.16. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3659, 3311, 3196, 3075, 2952, 2923, 2865, 2811, 2428, 1912, 1885, 1822, 1653, 1600, 1404, 1333, 1267, 1177, 1144, 1097, 1010, 918, 829. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 401.0818. Найдено: 401.0821.

2-(2-(4-Бромфенил)-6-(трифторметил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3-гидрокси-5,5диметилциклогекс-2-ен-1-он (**17.2е**).

Твердое белое вещество; выход 82%;  $T_{III}$  >300. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6)  $\delta$  8.21 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.82 (д, J = 9.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.73 (д, J = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (д, J = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (д, J = 10.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.68 (д, J = 16.7 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (д, J = 16.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.16 (д, J = 2.5 Гц, 6H, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  144.04, 143.19, 133.64, 131.29, 128.97, 125.72, 124.09, 122.14, 121.00, 119.94, 117.81, 116.18, 115.20, 114.75, 114.30, 102.70, 46.73, 31.62, 29.00, 27.37. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 479.0582. Найдено: 479.0588.

3-Гидрокси-2-(6-хлор-2-(тиофен-3-ил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (**17.2f**)



Твердое белое вещество; выход 50%; Т<sub>пл.</sub> 282-283°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.94 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.66 (д, *J* = 1.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.62 (д, *J* = 9.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.56 (дд, *J* = 5.0, 2.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 (д, *J* = 5.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.29 (дд, *J* = 9.5, 2.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.64 (д, *J* = 16.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.46 (д, *J* = 16.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.17 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц,

ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 186.87, 142.32, 140.06, 135.92, 126.68, 126.00, 125.14, 122.57, 121.97, 118.73, 117.13, 114.58, 102.84, 46.70, 31.57, 29.09, 27.61. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3423, 3101, 3065, 2953, 2922, 2882, 2866, 2813, 2315, 1653, 1635, 1546, 1488, 1430, 1410, 1365, 1340, 1256, 1163, 1140, 1123, 1035, 1016, 931, 842, 811, 720. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 373.0772. Найдено: 373.0773.

2-(2-(4-Бромфенил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3-гидрокси-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1он (**17.2g**).



Твердое желтое вещество; выход 45%;  $T_{III}$  =256-257°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.78 (д, *J* = 6.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.63 – 7.52 (м, 2H+1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.28 (т, *J* = 6.6 Гц 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.89 (t, *J* = 6.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.55 (д, *J* = 17.4 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (д, *J* = 16.7 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.16 (д, *J* = 3.9 Гц, 6H, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-

*d*<sub>6</sub>) δ 143.99, 140.60, 134.19, 131.21, 128.77, 125.02, 120.41, 116.37, 114.81, 112.02, 103.19, 46.82, 31.65, 28.78, 27.87. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 411.0708. Найдено: 411.0710.

## 4-(6-Хлор-3-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)имидазо[1,2-а]пиридин-2ил)бензонитрил (**17.2h**)



Твердое желтое вещество; выход 72%; Т<sub>пл.</sub> 245-246°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 8.04 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.93 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.83 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.68 (д, *J* = 9.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 (д, *J* = 9.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.69 (д, *J* = 16.8 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (д, *J* = 17.1 Гц, 2H,

СН<sub>2</sub>), 1.16 (с, 6H, 2СН<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 142.85, 141.47, 139.27, 132.23, 127.25, 125.91, 122.82, 119.28, 118.87, 117.76, 116.63, 109.61, 102.84, 46.58, 31.52, 29.29, 27.24. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3595, 3422, 3265, 3117, 3079, 2960, 2950, 2922, 2839, 2225, 1901, 1653, 1604, 1506, 1488, 1417, 1323, 1271, 1174, 1098, 1035, 1017, 918, 850, 808, 666. Массспектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>18</sub> ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 392.1160. Найдено: 392.1172.

*Метил* 4-(3-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)-6-метилимидазо[1,2а]пиридин-2-ил)бензоат (17.2i)



Твердое желтое вещество; выход 58%;  $T_{III.}$  285-286°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.92 (c, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.16 (д, *J* = 9.4 Гц, 1 H, CH<sub>Ar</sub>), 3.85 (c, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.60 (д, *J* = 17.5 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.28 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (c, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  166.10, 143.10,

140.13, 139.62, 129.11, 128.22, 127.78, 126.60, 122.33, 121.34, 115.87, 115.66, 103.26, 52.03, 46.75, 31.58, 29.09, 27.50, 17.75. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3413, 3086, 2951, 2863, 2863, 2709, 2626, 2225, 1932, 1723, 1653, 1615, 1495, 1490, 1432, 1417, 1363, 1336, 1188, 1149, 1140, 1110, 1039, 1021, 859, 816, 774. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 405.1814. Найдено: 405.1809.

Метил 4-(6-хлор-3-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)имидазо[1,2а]пиридин-2-ил)бензоат (**17.2***j*)



Твердое желтое вещество; выход 54%;  $T_{III.}$  290-291°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 8.02 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.96 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.91 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.67 (д, *J* = 9.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.33 (дд, *J* = 9.5, 1.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.85 (c, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.68 (д, *J* = 16.1 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (д, *J* = 16.1 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.17 (c, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ = 166.06, 142.82, 142.09, 139.35, 129.20, 128.18, 126.82, 125.72, 122.80, 119.16, 117.69, 116.34, 103.09, 52.09, 46.38, 31.59, 29.42, 27.17. ИК (КВг), ν, см<sup>-1</sup>: 3412, 3099, 2992, 2969, 2947, 2919, 2884, 2868, 2815, 2299, 1908, 1817, 1710, 1653, 1612, 1598, 1582, 1520, 1510, 1496, 1467, 1436, 1419, 1335, 1324, 1185, 1140, 1128, 1112, 1058, 1033, 1016, 971, 916, 865, 811, 775, 717, 696. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 425.1268. Найдено: 425.1263.

3-Гидрокси-2-(6-хлор-2-(р-толил)имидазо[1,2-а]пирид-3-ил)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1он (**17.2k**).



Твердое желтое вещество; выход 61%; Т<sub>пл</sub> =232-233°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.00 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.72 – 7.61 (м, 2H+1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.35 – 7.25 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.19 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.70 (д, *J* = 16.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.43 – 2.27 (м, 3H+2H, CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>), 1.18 (м, 6H, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 143.44, 142.48, 136.76, 131.76, 128.83, 126.82, 125.05,

122.52, 118.73, 117.22, 114.68, 103.34, 46.70, 31.56, 29.55, 26.99, 20.79. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 381.1369. Найдено: 381.1375.

# 3-Гидрокси-2-(6-хлор-2-(4-изопропилфенил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-5,5диметилциклогекс-2-ен-1-он (**17.2l**)



Твердое желтое вещество; выход 40%; Т<sub>пл</sub> = 277-278°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.98 (д, *J* = 2.0 Гц, 1Н), 7.73 (д, *J* = 8.1 Гц, 2Н), 7.65 (д, *J* = 9.5 Гц, 1Н), 7.30 (дд, *J* = 9.5, 2.0 Гц, 1Н), 7.25 (д, *J* = 8.2 Гц, 2Н), 2.90 (м, 1Н), 2.70 (д, *J* = 16.8 Гц, 2Н), 2.39 (д, *J* = 16.7 Гц, 2Н), 1.24 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.19 (s, 6H). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*6) δ 172.89,

160.29, 147.60, 144.63, 143.33, 142.46, 132.16, 126.77, 126.12, 124.97, 122.45, 118.67, 117.28, 114.60, 103.41, 46.59, 31.55, 29.48, 27.10, 23.81. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 409.1682. Найдено: 409.1682.

2-(6-Бром-2-(4-бромфенил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион (**17.2m**)



Твердое желтое вещество; выход 85%;  $T_{пл.}$  269-270°C; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  11.49 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.04 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.69 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.62 – 7.53 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.37 (дд, *J* = 9.4, 1.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.68 (д, *J* = 16.8 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (д, *J* = 16.7 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.16 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  142.69,

142.00, 133.85, 132.19, 131.20, 128.81, 127.60, 124.73, 120.69, 117.71, 115.09, 109.51, 105.96, 103.03, 46.57, 31.56, 29.35, 27.18. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3425, 3078, 2954, 2885, 2862, 2538, 2291, 1651, 1604, 1489, 1404, 1327, 1257, 1219, 1165, 1141, 1087, 1033, 1010, 964, 910, 833, 802. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>18</sub> Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 488.9808. Найдено: 488.9803.

3-гидрокси-2-(6-хлор-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-5,5диметилциклогекс-2-енон (**17.2***n*)



Твердое белое вещество; выход 45%; Т<sub>пл.</sub> 240-241°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 7.96 (д, *J* = 2.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.61 (д, *J* = 9.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.26 (дд, *J* = 9.5, 2.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.66 (с, 1H, CH<sub>Thienyl</sub>), 2.63 (д, *J* = 16.7 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.52 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.36 – 2.26 (м, 2H+3H, CH<sub>2</sub>+ CH<sub>3</sub>), 1.13 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 142.18,

141.26, 133.98, 133.95, 130.70, 126.58, 124.65, 122.46, 118.59, 117.13, 115.49, 103.22, 46.64, 31.52, 29.52, 26.66, 14.70, 14.39. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3432, 3132, 3078, 3034, 2963, 2939, 2919, 2887, 2865, 2811, 2739, 2433, 1792, 1654, 1588, 1523, 1498, 1466, 1423, 1366, 1340, 1319, 1261, 1194, 1170, 1143, 1071, 1052, 924. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 401.1085. Найдено: 401.1083.

2-(6-Бром-2-(4-хлорфенил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион (**17.20**)



Твердое желтое вещество; выход 80%;  $T_{nn.}p$  247-248°C; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО - $d_6$ )  $\delta = 11.47$  (уш с., 1Н, ОН), 8.05 (д, J = 1.8 Гц, 1Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.76 (д, J = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (д, J = 9.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.43 (д, J = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.38 (дд, J = 9.5, 1.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.68 (д, J = 16.8 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37 (д, J = 16.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.16 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (с, 3H,

CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ = 142.68, 141.95, 133.46, 132.07, 128.49, 128.29, 127.59, 124.72, 117.69, 115.07, 105.96, 103.02, 31.56, 29.35, 27.16. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3425, 3201, 3070, 2954, 2924, 2862, 2368, 2044, 1890, 1720, 1651, 1597, 1543, 1489, 1465, 1404, 1319, 1265, 1172, 1141, 1095, 1033, 1010, 964, 910, 840, 794. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 445.0313. Найдено: 445.0305.

2-(2-(4-Бромфенил)-6-метилимидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3-гидроксициклопент-2-ен-1-он (17.3a)



Твердое белое вещество; выход 41%;  $T_{\Pi\Pi} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.78 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.70 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.24 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.61 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 2.30 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):

*m/z* рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 383.0395. Найдено: 383.0399.

2-(2-(4-Фторфенил)-6-(трифторметил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3гидроксициклопент-2-ен-1-он (**17.3b**).



Твердое белое вещество; выход 52%;  $T_{\pi\pi} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.46 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.94 – 7.76 (м, 2H+1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (д, *J* = 9.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.23 (т, *J* = 8.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.70 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано

для C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 377.0913. Найдено: 377.0918.

2-(6-Хлор-2-(4-фторфенил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3-гидроксициклопент-2-ен-1-он (**17.3c**).



Твердое белое вещество; выход 52%;  $T_{III} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.21 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.84 (дд, *J* = 8.5, 5.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.65 (д, *J* = 9.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 (дд, *J* = 9.5, 1.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (т, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.68 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого

разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 343.0649. Найдено: 343.0655.

2-(2-(4-Бромфенил)-6-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3-гидроксициклопент-2-ен-1-он (17.3d)



Твердое белое вещество; выход 80%;  $T_{III} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.25 (д, *J* = 2.0 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.76 (д, *J* = 8.5 Гц, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.68 (д, *J* = 9.5 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 (д, *J* = 8.6 Гц, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.36 (дд, *J* = 9.5, 2.2 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 2.70 (с, 4Н, 2CH<sub>2</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр

высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 402.9848. Найдено: 402.9850.

6-(Трифторметил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-2-(2-(4-фторфенил)-3-

гидроксициклопент-2-ен-1-он (17.3f).



Твердое белое вещество; выход 52%; Т<sub>пл</sub> >300°С. 1Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6) δ 8.47 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.82 (д, J = 9.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.78 (д, J = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (д, J = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (д, J = 11.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.70 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 377.0913. Найдено: 377.0922.

2-(2-(4-Фторфенил)имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-3-гидроксициклопент-2-ен-1-он (17.3g)



Твердое белое вещество; выход 52%; Т<sub>пл</sub> >300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.98 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.82 – 7.68 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.68 – 7.48 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.36-7.33 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.94 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.64 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 143.50, 133.03, 131.33, 128.82, 126.39, 125.96, 120.80, 115.79, 112.61, 31.50. Масс-спектр высокого разрешения

(ESI): *m/z* рассчитано для C18H13FN2O2 [M+H]<sup>+</sup>: 309.1039. Найдено: 309.1044.

Синтез производных имидазол-2-онов 19.

Смесь арилглиоксаля 2 (1 ммоль), 1,3-дикарбонильного соединения 3 (1 ммоль) и диметилмочевины 18 (1 ммоль) в 6 мл метанола кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Затем растворитель упаривали и остаток перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

5-(4-Гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-1,3-диметил-4-(4-хлорфенил)-1,3-дигидро-2Hимидазол-2-он (**19.1***a*).



Твердое белое вещество; выход 30%; Т<sub>пл</sub> = 284-285 °C; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.84 (д, *J* = 6.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.72–7.66 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.45– 7.24 (м, 6H, CH<sub>Ar</sub>), 3.14 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.01 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 165.25, 161.66, 153.30, 152.98, 133.32, 132.64, 130.17, 128.71, 127.95, 124.22, 124.10, 122.33, 116.45, 115.52, 110.87, 93.08, 28.66, 27.56.

ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3630, 3422, 2986, 2952, 2929, 2857, 2684, 2529, 2477, 2365, 1989, 1918, 1813, 1701, 1699, 1674, 1653, 1608, 1556, 1493, 1460, 1423, 1400, 1392, 1331, 1285, 1260, 1228, 1205, 1176, 1155, 1100, 1091, 1031, 1011, 996, 915, 897, 869, 835, 765, 737, 596, 514. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 383.0793. Найдено: 383.0788.



4-(5-(4-Гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-1,3-диметил-2-оксо-2,3дигидро-1H-имидазол-4-ил)бензонитрил (**19.1b**). Твердое белое вещество; выход 32%; T<sub>пл</sub> = > 300 °C; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 7.85 (д, J = 6.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.80 (д, J = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.72–7.68 (м, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.44 (д, *J* = 8.6 Гц, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.41–7.32 (м, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 3.20 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>), 3.02 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 165.47, 161.54, 153.40, 153.02, 133.84, 133.42, 132.52, 128.72, 124.25, 124.13, 122.10, 118.57, 116.48, 115.50, 112.55, 110.00, 92.86, 28.97, 27.62. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3443, 3089, 2929, 2855, 2363, 2231 (CN), 1705, 1672, 1609, 1559, 1503, 1496, 1448, 1424, 1394, 1373, 1206, 1150, 1101, 1033, 996, 868, 842, 789, 759, 582, 558. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 374.1135. Найдено: 374.1131.

## 4-(4-Гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)-1,3-диметил-5-(тиофен-3-ил)-1,3-дигидро-2Hимидазол-2-он (**19.1c**).



Твердое белое вещество; выход 30%; T<sub>пл</sub> > 300 °C; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.88 (д, *J* = 6.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.68 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59–7.29 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.03 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.21 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.99 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 165.18, 161.53, 153.13, 152.98, 133.26, 129.00, 127.28, 126.53, 124.20, 124.11, 123.64, 119.11, 116.42, 115.57, 110.24, 93.46,

28.71, 27.53. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3443, 3125, 3100, 3084, 2825, 2360, 1701, 1669 1653, 1606, 1560, 1493, 1451, 1424, 1395, 1363, 1270, 1213, 1171, 1098, 1032, 995, 841, 786, 755, 738, 590, 579. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S [M+Na]<sup>+</sup>:355,0747. Найдено: 355.0739.

4-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1,3-диметил-5-(тиофен-3-ил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.2a**).



Твердое белое вещество; выход 30%; Т<sub>пл</sub> = 278-279 °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.94 (уш.с, 1Н, ОН), 7.56 (с, 1Н, CH<sub>thienyl</sub>), 7.44 (с, 1Н, CH<sub>thienyl</sub>), 7.04 (д, *J* = 4.0 Гц, 1Н, CH<sub>thienyl</sub>), 6.08 (с, 1Н, CH<sub>pyr</sub>), 3.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.93 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 169.89, 163.69, 163.31, 152.86, 129.45, 127.37, 126.27, 123.13, 117.95,

110.96, 99.91, 90.38, 28.65, 27.41, 19.52. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3423, 3103, 3088, 2994, 2956, 2922, 2579, 2321, 1717, 1704, 1669, 1653, 1610, 1560, 1529, 1473, 1450, 1400, 1373, 1315, 1284, 1225, 1169, 1143, 1082, 1053, 1021, 993, 922, 847, 807, 779, 741, 596. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S [M+Na]<sup>+</sup>: 341.0566. Найдено: 341.0586.

4-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-диметил-1,3дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.2b**)



Твердое желтое вещество; выход 35%.  $T_{пл} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  11.78 (c, 1H, OH), 7.21 (д, J = 8.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.94 (д, J = 8.8 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.05 (c, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.76 (c, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.09 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>:

343.1243. Найдено: 343.1245.

4-(4-Бромфенил)-5-(4-гидроки-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1,3-диметил-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.2c**).



Твердое белое вещество; выход 64%;  $T_{\pi\pi} = 276-277$  °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*6)  $\delta$  11.89 (уш.с, 1H, OH), 7.56 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.04 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.11 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*6)  $\delta$  169.88, 163.78, 163.33, 153.07, 131.51, 130.27, 128.80, 121.23, 120.93, 111.65,

99.90, 90.01, 28.65, 27.47, 19.52. ИК,(КВг), v, см–1: 3423, 3214, 3080, 2953, 2925, 2560, 2441, 1870, 1724, 1709, 1616, 1492, 1450, 1416,1387, 1361, 1287, 1218, 1167, 1075, 1007, 990, 865, 826, 740, 596. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+H]+: 391.0288. Найдено: 391.0260.

5-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1,3-диметил-4-(4-фторфенил)-1,3-дигидро-2H-имидпзол-2-он (**19.2d**).



Твердое белое вещество; выход 28%; Т<sub>пл</sub> = 278-279 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-<sub>*d*6</sub>) δ 11.84 (уш.с, 1Н, ОН), 7.34–7.26 (м, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.26–7.16 (м, 2Н, CH<sub>Ar</sub>), 6.03 (с, 1Н, CH<sub>pyr</sub>), 3.09 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>), 2.95 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>), 2.18 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-<sub>*d*6</sub>) δ 169.85, 163.68, 163.21, 159.96, 152.99, 130.56 (д, JCF = 8.3 ГЦ), 125.93, 121.33, 115.49 (д, JCF =

21.5 Гц), 111.10, 99.87, 90.08, 28.50, 27.40, 19.48. ИК,(КВг), v, см–1: 3431, 3210, 2999, 2925, 2853, 2583, 2452, 2037, 1879, 1727, 1707, 1616, 1591, 1512, 1450, 1416, 1390, 1373, 1317, 1229, 1160, 1099, 1020, 990, 938, 870, 847, 831, 741, 618, 579, 518. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M+Na]+: 353.0908. Найдено: 353.0922.

4-(5-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1,3-диметил-2-оксо-2,3-дигидро-1Hимидазол-4-ил)бензонитрил (**19.2e**).



Твердое белое вещество; выход 27%;  $T_{III} = 281-282$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d6*)  $\delta$  12.03 (уш.с, 1H, OH), 7.82 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.44 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.05 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.16 (с, 3H, CH3), 2.97 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (с, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d6*)  $\delta$  170.01, 163.99, 163.14, 153.17, 134.32, 132.39, 128.50, 120.99, 118.64, 113.39,

109.66, 99.86, 89.74, 28.93, 27.51, 19.50. ИК (КВг), v, см–1: 3443, 3083, 2995, 2957, 2924, 2853, 2360, 2228 (СN), 2176, 1879, 1726, 1707, 1624, 1601, 1575, 1507, 1448, 1415, 1387, 1367, 1291, 1216, 1180, 1168, 1040, 1017, 991, 941, 868, 836, 742, 627, 600, 553. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 338.1135. Найдено: 338.1131.

4-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1,3-диметил-5-(4-нитрофенил)-1,3дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.2f**)



Твердое желтое вещество; выход 35%.  $T_{пл} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.04 (уш. с, 1H, OH), 8.22 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.08 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.22 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.01 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 358.1039. Найдено: 358.1046.

1,3-Диметил-5-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-4-(4-хлорфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.2g**).



Твердое белое вещество; выход 25%;  $T_{III} = 262-263^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d^{6}$ )  $\delta$  11.85 (уш.с, 1H, OH), 7.42 (д,  $_{J} = 8.5 \Gamma$ ц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 (д,  $_{J} = 8.5 \Gamma$ ц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.03 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.11 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d6)  $\delta$  169.86, 163.77, 163.33, 153.05, 132.32, 130.01, 128.59, 128.41, 121.18, 111.63,

99.88, 90.01, 28.63, 27.46, 19.50. ИК, v, см–1: 3413, 3270, 3232, 3075, 2992, 2925, 2853, 2582, 2473, 2447, 2348, 1890, 1708, 1616, 1576, 1496, 1450, 1417, 1404, 1389, 1363, 1288, 1219. 1167, 1094, 1048, 1012, 990, 936, 866, 826, 740, 601, 595. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C17H15ClN2O4 [M+H]+: 347.0793. Найдено: 347.0794.

*Метил* 4-(5-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-1,3-диметил-2-оксо-2,3-дигидро-1H-имидазол-4-ил)бензоат (**19.2h**).

Твердое белое вещество; выход 25%; Т<sub>пл</sub> > 300 °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.93 (уш.с, 1H, OH), 7.92 (д, J = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.39 (д, J = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.04 (с, 1H,



CH<sub>руг</sub>), 3.84 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.16 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 169.93, 165.83, 163.83, 163.22, 153.19, 134.31, 129.27, 128.24, 128.07, 121.41, 112.85, 99.86, 89.97, 52.09, 28.89, 27.49, 19.47. ИК, (KBr), ν, см–1: 3429, 3232, 3087, 3005, 2955, 2851, 2589, 2485, 2163, 1721, 1705, 1669, 1635,

1607, 1576, 1472, 1452, 1415, 1313, 1279, 1177, 1110, 1016, 994, 868, 774, 719, 599. Массспектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]+: 371.1238. Найдено: 371.1240.

4-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогексил)-1,3-диметил-5-(тиофен-3-ил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.3a**).



Твердое белое вещество 42%;  $T_{III} = 230-231$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  11.13 (уш.с, 1H, OH), 7.53 (c, 1H, CH<sub>thienyl</sub>), 7.33 (c, 1H, CH<sub>thienyl</sub>), 7.01 (д, J = 4.9 Гц, 1H, CH<sub>thienyl</sub>), 3.15 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.85 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (д, J = 15.8 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (д, J = 16.5 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.94 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  152.95,

129.83, 127.53, 125.91, 122.49, 117.15, 112.56, 103.89, 31.50, 28.62, 28.31, 27.39. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3441, 3264, 3090, 2956, 2871, 2558, 2288, 1655, 1633, 1574, 1520, 1462, 1427, 1400, 1368, 1312, 1185, 1162, 1121, 1086, 1013, 958, 840, 809, 743, 696, 592, 482. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 333.1267. Найдено: 333.1253.

# 4-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)-1,3-диметил-5-(тиофен-2-ил)-1,3дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.3b**)



Твердое желтое вещество; выход 35%. Т<sub>пл</sub> = 221-222°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.19 (уш.с, 1Н), 7.56 – 7.40 (м, 1Н), 7.17 – 6.95 (м, 2Н), 3.21 (с, 3Н), 2.88 (с, 3Н), 2.44 – 2.20 (м, 4Н), 1.07 (с, 3Н), 1.01 (с, 3Н). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 333.1272. Найдено: 333.1272.

### 4-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)-1,3-диметил-5-(р-толил)-1,3-

дигидро-2Н-имидазол-2-он (19.3с)



Твердое желтое вещество; выход 35%.  $T_{\Pi\Pi} > 300^{\circ}$ C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.00 (уш.с, 1H, OH), 7.13 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 3.09 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.86 (с, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 2.38 (д, *J* = 16.2 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.29 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (д, *J* = 16.4 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (75

МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 153.19, 136.63, 128.85, 128.23, 126.84, 121.42, 112.23, 103.84, 28.59, 28.53, 27.35, 27.06, 20.77. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 341.1865. Найдено: 341.1866.

4-(4-Бромфенил)-5-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогексил)-1,3-диметил-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.3d**).



Твердое белое вещество; выход 32%;  $T_{III} = 230-231$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 11.11 (уш.с, 1H, OH), 7.52 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.15 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.09 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.85 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (д, J = 15.9 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (д, J = 17.7 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 153.19, 131.25,

130.84, 130.19, 129.07, 120.49, 120.41, 113.30, 103.51, 31.49, 28.64, 28.41, 27.42, 27.20. ИК, (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3432, 2869, 2577, 1904, 1656, 1606, 1490, 1467, 1425, 1365, 1315, 1253, 1182, 1139, 1072, 1004, 866, 840, 826, 820, 745, 714, 684, 596, 503, 477. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 405.0808. Найдено: 405.0789.

5-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогексил)-1,3-диметил-4-(4-фторфенил)-1,3дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.3e**).



Твердое белое вещество; выход 64%;  $T_{\pi\pi} = 259-260$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  11.05 (уш.с, 1H, OH), 7.28–7.13 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 3.07 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.85 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.02 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  163.03, 159.79, 153.09, 130.46 (д, J<sub>CF</sub> = 8.2 Гц), 126.16, 120.46, 115.22 (д, J<sub>CF</sub> =

21.5 Гц), 112.68, 103.55, 31.45, 28.51, 28.46, 27.37, 26.94. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3432, 3057, 2959, 2870, 1919, 1655, 1583, 1511, 1464, 1404, 1306, 1217, 1167, 1123, 1123, 1098, 854, 802, 738, 592, 521. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 345.1609. Найдено: 345.1592.

4-(5-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогексил)-1,3-диметил-2-оксо-2,3-дигидро-1*H*имидазол-4-ил)бензонитрил (**19.3***f*).



Твердое белое вещество; выход 47%;  $T_{\Pi\Pi} = 242-243$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  11.27 (уш.с, 1H, OH), 7.79 (д, J = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.38 (д, J = 8.3 Гц, 2H CH<sub>Ar</sub>), 3.15 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.88 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (д, J = 14.4 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (д, J = 16.9 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  153.29, 134.61, 132.20,

128.38, 120.26, 118.78, 115.31, 109.23, 103.29, 31.47, 28.94, 28.37, 27.48, 27.26. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3423, 3274, 3082, 2963, 2882, 2688, 2583, 2529, 2483, 2352, 2230 (СN), 1655, 1644, 1635, 1624, 1596, 1560, 1508, 1467, 1377, 1363, 1302, 1279, 1255, 1182, 1136, 1038, 1011, 962, 905, 868, 852, 829, 745, 693, 592, 552, 486. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 352.1656. Найдено: 352.1661.

4-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)-1,3-диметил-5-фенил-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.3g**)



Твердое желтое вещество; выход 35%.  $T_{III} = 236-237^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  11.05 (уш.с, 1H, OH), 7.40 – 7.14 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 3.10 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.86 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (д, *J* = 16.4 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (д, *J* = 16.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  153.19, 129.74, 128.27, 128.20, 127.29, 121.41, 112.63,

103.74, 31.44, 28.60, 27.33, 26.88. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 327.1708. Найдено: 327.1713.

5-(2-Гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогексил)-1,3-диметил-4-(4-хлорфенил)-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он (**19.3h**).



Твердое белое вещество; выход 65%; Т<sub>пл</sub> = 224-225 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 11.13 (уш.с, 1H, OH), 7.40 (д, J = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.22 (д, J = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.10 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.86 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (д, J = 15.7 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (д, J = 16.5 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.90 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 153.17, 131.90, 129.91,

128.69, 128.34, 120.34, 113.29, 103.48, 31.48, 28.61, 28.44, 27.41, 27.14. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3431, 2961, 2871, 2576, 2288, 1658, 1653, 1633, 1606, 1496, 1467, 1425, 1400, 1367, 1343, 1285, 1253, 1172, 1139, 1089, 1041, 1008, 961, 867, 827, 819, 736, 685, 596, 492. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 361.1313. Найдено: 361.1305.

#### Метод синтеза 1-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-арилэтан-1,2-онов 23.

Смесь алломальтола 22 (10 ммоль), соответствующего арилглиоксаля 2 (10 ммоль) и DMAP (10 ммоль) в 15 мл ацетонитрила кипятили 5 ч, затем реакционную массу упаривали. К остатку добавляли 20 мл ацетона и нагревали до кипения. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре ацетоном. К полученному веществу добавляли 8

мл MeOH, а затем 20 ммоль соляной кислоты и 50 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, получая целевые дикетоны 23.



# 2-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-(4хлорофенил)этан-1,2-дион (**23а**).

Твердое желтое вещество. Выход 39%. Т.пл. 198-199°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.37 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.47 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.66

(д., 2H, *J* = 8.5, H<sub>Ar</sub>), 7.89 (д., 2H, *J* = 8.5, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 19.70, 106.94, 112.41, 129.54, 130.67, 131.00, 138.88, 139.03, 139.78, 167.33, 174.91, 187.94. Массспектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 293.0211. Найдено: 293.0202.

1-(4-Бромофенил)-2-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)этан-1,2-дион (23b).



Твердое желтое вещество. Выход 35%. Т<sub>пл</sub>. = 211-212°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.37 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.47 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.81 (с., 4H, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ19.70, 104.98, 112.38, 129.23, 131.03, 131.62, 132.48, 138.86, 139.26, 167.35,

174.95, 187.91. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>5</sub>. [M+H]<sup>+</sup>: 336.9706. Найдено: 336.9704

1-(Бензо[d][1,3]диоксо-5-ил)-2-(3-гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)этан-1,2-дион (**23***c*).



Твердое желтое вещество. Выход 38%. Т<sub>пл</sub>. = 164-165°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.36 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.19 (с., 2H, CH<sub>2</sub>), 6.45 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.08 (д., 1H, *J* = 8.1, H<sub>Ar</sub>), 7.35 – 7.46 (м., 2H, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 19.71, 102.56, 107.49, 108.67,

112.12, 126.47, 127.22, 138.91, 148.43, 151.38, 153.07, 167.26, 175.05, 188.06. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. [M+H]<sup>+</sup>: 303.0499. Найдено: 303.0497.

2-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-1-(4-фторофенил)этан-1,2-дион (23d).



Твердое желтое вещество. Выход 47%. Т.пл. = 176-177°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.37 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.47 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.37-7.49 (м., 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.92-8.03 (м., 2H, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО*d*<sub>6</sub>) δ 19.70, 112.33, 116.63 (д., *J*<sub>CF</sub> = 22.3 Гц), 128.71, 132.41 (д., *J*<sub>CF</sub> = 9.9 Гц), 138.88, 151.81, 164.19, 167.34, 167.56, 174.93, 188.05. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>FO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup> : 277.0507. Найдено: 277.0505.



1-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-(тиофен-2-ил)этан-1,2-дион (23е).

Твердое желтое вещество. Выход 36%.  $T_{nn} = 183-184^{\circ}C$ . <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.36 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.46 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.31 (дд., 1H, *J* = 3.9 Гц, *J* = 4.9 Гц, H<sub>Thi</sub>), 7.85 (дд., 1Н, *J* = 1.1 Гц, *J* = 3.9 Гц, H<sub>Thi</sub>), 8.24 (дд., 1Н, *J* = 1.1 Гц, J = 4.9 Гц,  $H_{\text{Thi}}$ ). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 19.71, 112.13, 129.42, 136.97, 137.70, 138.31, 138.52, 151.48, 167.36, 174.91, 186.12. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 265.0165. Найдено: 265.0162.

#### 2-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-1-(2,4-диметилфенил)этан-1,2-дион (23f).



Твердое желтое вещество. Выход 42%.  $T_{пл.} = 145-146^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.35 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (c., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.46 (c., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.17 ( $\mu$ ., 1H,  $J = 8.0 \Gamma \mu$ , H<sub>Ar</sub>), 7.24 (с., 1Н, Н<sub>Аг</sub>), 7.53 (д., 1Н, J = 8.0 Гц, Н<sub>Аг</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-

 $d_6$ ),  $\delta$  19.72, 20.95, 21.15, 112.18, 126.88, 127.84, 132.55, 133.11, 138.82, 140.63, 144.58, 151.08, 167.34, 175.00, 188.15, 193.00. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 287.0914. Найдено: 287.0911.

#### 1-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-2-(n-толил)этан-1,2-дион (**23**g).



Твердое желтое вещество. Выход 37%. Т<sub>пл</sub>. = 196-197°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.37 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.46 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.40 (д., 2H, J = 7.9 Гц, H<sub>Ar</sub>), 7.76 (д., 2H, J = 7.9 Гц, Н<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 19.70, 21.38, 112.20, 129.41,

129.45, 129.86, 138.89, 145.75, 151.50, 167.29, 174.98, 188.48, 191.42. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 273.0757. Найдено: 273.0754.

2-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)этан-1,2дион (23h).



Твердое желтое вещество. Выход 47%. Т<sub>пл</sub>. = 233-234°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.36 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 3.84 (с., 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.45 (c., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 6.90 ( $\mu$ ., 1H,  $J = 8.2 \Gamma \mu$ , H<sub>Ar</sub>), 7.28 (дд., 1H, J = 2.0, J = 8.2 Гц, H<sub>Ar</sub>), 7.40 (д., 1H, J = 2.0 Гц, H<sub>Ar</sub>),
10.46 (с., 1Н, ОН). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 19.74, 55.79, 111.08, 112.09, 115.47, 123.62, 125.85, 139.04, 148.31, 151.01, 153.61, 167.25, 175.03, 188.49, 190.27. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> [M+H]<sup>+</sup> : 305.0656. Найдено: 305.0657.

#### 1-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-(3-метоксифенил)этан-1,2-дион (23i).



Твердое желтое вещество. Выход 38%. Т<sub>пл</sub>. = 158-159°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.37 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 3.83 (с., 3H, ОСН<sub>3</sub>), 6.46 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.28 – 7.45 (м., 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.44-7.56 (м., 1H, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 19.71, 55.54,

109.57, 112.32, 112.87, 121.10, 122.30, 130.56, 133.24, 138.90, 151.70, 159.72, 167.34, 174.92, 188.18. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 297.0712. Найдено: 297.0710.

1-(3-Гидрокси-6-метил-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)-2-(4-метоксифенил)этан-1,2-дион (23j).



Твердое желтое вещество. Выход 44%.  $T_{пл.} = 171-172^{\circ}C.$  <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  2.37 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 3.87 (с., 3H, ОСН<sub>3</sub>), 6.46 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.11 (д., 2H, *J* = 8.5 Гц, H<sub>Ar</sub>), 7.84 (д., 2H, *J* = 8.5 Гц, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  19.68,

55.76, 112.07, 114.68, 124.73, 131.79, 138.93, 151.37, 164.43, 167.22, 175.03, 188.41. Массспектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для найдено C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 289.0712. Найдено 289.0707.

#### Синтез 3-гидрокси-2-(2,4-арил-1Н-имидазол-5-ил)-6-метил-4Н-пиран-4-онов 27.

Смесь дикетона 23 (3 ммоль), соответствующего альдегида 25 (3.6 ммоль) и ацетата аммония 0.46 г (6 ммоль) в 6 мл АсОН кипятили 3 ч. Реакционную массу упаривали, остаток перекристаллизовывали из 6 мл ЕtOH. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре EtOH. Для удаления следов АсОН полученный продукт выдерживали в 50 мл воды 24 ч при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровывали и промывали на фильтре водой (3\*10 мл), получая цеелвые имидазолы 27.

3-Гидрокси-6-метил-2-(4-(4-хлорфенил)-2-(2,3,4-триметоксифенил)-1Н-имидазол-5-ил)-4Н-пиран-4-он (**27.1***a*)



Твердое желтое вещество; выход 83%;  $T_{пл.} = 228-229$ °С. Данное вещество представляет собой неразделяемую смесь изомеров. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.85 (уш.с, 1H, OH), 12.09 (с, 1H, NH), 7.90 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.79 – 7.61 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 – 7.40 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.98 (д *J* = 9.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.28 (с, 0.75H, CH<sub>pyr</sub>), 6.16 (с, 0.25H, CH<sub>pyr</sub>), 3.99 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.82 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.12 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР

(151 МГц, ДМСО-*d*6) δ 173.06, 163.89, 154.38, 150.50, 144.10, 141.76, 139.68, 139.61, 133.50, 131.92, 130.91, 130.31, 128.99, 127.89, 127.67, 123.86, 122.62, 117.63, 114.72, 112.05, 111.11, 108.64, 108.32, 61.23, 60.54, 56.03, 18.83. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3619, 3396, 3140, 3008, 2938, 2836, 1922, 1643, 1615, 1600, 1566, 1492, 1464, 1429, 1378, 1330, 1286, 1213, 1137, 1098, 1045, 1006, 970. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 469.1161. Найдено: 469.1149.

2-(4-(4-Бромфенил)-3-гидрокси-6-метил-2-(2,3,4-триметоксифенил)-1Н-имидазол-5-ил)-4Н-пиран-4-он (**27.1b**)



Твердое желтое вещество; выход 82%; Т<sub>пл.</sub> = 253-254°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО -*d*6) δ 11.90 (с, 1H, NH), 7.80 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.69 – 7.57 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.96 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.19 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.98 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.89 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.86 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.10 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*6) δ 173.11, 163.91, 154.44, 150.56, 144.15, 141.80, 139.71, 133.92, 131.11, 130.68, 123.80, 122.67, 120.56, 117.71,

114.72, 111.15, 108.61, 61.27, 60.58, 56.04, 18.87. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3394, 3119, 3008, 2945, 2903, 2835, 2288, 1644, 1614, 1566,1492, 1464, 1429, 1378, 1329, 1286, 1213, 1137, 1098, 1045, 1004, 971. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 513.0656. Найдено: 513.0652.

3-Гидрокси-6-метил-2-(2,3,4-триметоксифенил)-2-(4-(4-фторфенил)-1Н-имидазол-5-ил)-4Н-пиран-4-он (**27.1c**)



Твердое желтое вещество; выход 87%; Т<sub>пл.</sub> = 240-241°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*6) δ 11.88 (уш. с, 1H, NH), 7.80 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71 (д, *J* = 8.6, 5.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.24 (т, *J* = 8.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.96 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.18 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.98 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.89 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.86 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.08 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*6) δ 172.55, 162.71, 160.27, 154.20, 150.50, 143.36, 141.84, 139.97, 130.54,

122.65, 114.94, 114.09 (д, *J*<sub>*CF*</sub> = 21.6 Гц), 111.01, 108.53, 60.76, 60.13, 55.87, 18.23. ИК (КВг),

v, см<sup>-1</sup>: 3381, 3177, 2999, 2945, 2910, 2837, 1701, 1685, 1644, 1601, 1578, 1534, 1498, 1465, 1434, 1378, 1331, 1287, 1218, 1135, 1092, 1039, 1007, 968. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 453.1456. Найдено: 453.1456.

3-Гидрокси-6-метил-2-(4-(4-метоксифенил)-2-(2,3,4-триметоксифенил)-1H-имидазол-5ил)-4H-пиран-4-он (**27.1d**)



Твердое желтое вещество; выход 84%;  $T_{пл.} = 239-240^{\circ}$ С; <sup>1</sup>Н ЯМР (400 M-*d*6)  $\delta$  11.78 (c, 1H, NH), 7.74 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.60 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.01 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.96 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.16 (c, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.96 (c, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.89 (c, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.86 (c, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.83 (c, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.08 (c, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  172.50, 162.65, 158.88, 154.15, 150.54, 142.90, 141.89,

140.49, 129.84, 122.72, 115.12, 112.99, 111.11, 108.49, 108.08, 60.73, 60.12, 55.87, 54.90, 18.26. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3371, 3139, 3077, 3003, 2946, 2838, 2573, 2543, 2473, 2043, 1991, 1887, 1644, 1611, 1570, 1537, 1496, 1464, 1415, 1377, 1334, 1288, 1248, 1212, 1174, 1135, 1086, 1040, 1014, 979, 967. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 465.1656. Найдено: 465.1659.



3-Гидрокси-6-метил-2-(4-(тиофен-2-ил)-2-(2,3,4-триметоксифенил)-1Hимидазол-5-ил)-4H-пиран-4-он (**27.1e**)

Твердое желто-коричневое вещество; выход 35%.  $T_{III} = 219-220^{\circ}C.$  <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  12.10 (уш.с, 1H, NH), 7.85 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.48 (д, J = 2.8 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.12 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.99 (д, J = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.31 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.97 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.87 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.82 (с, 3H,

CH<sub>3</sub>O), 2.29 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 441.1120. Найдено: 441.1124.

#### 2-(4-(Бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-2-(2,3,4-триметоксифенил)-1Н-



имидазол-5-ил)-4H-пиран-4-он (27.1f)

Твердое коричневое вещество; выход 35%.  $T_{пл} = 246-247$ °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.73 (уш.с, 1H, OH), 12.03 (с, 1H, NH), 7.91 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.56 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.24 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.22 – 7.06 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.00 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.23 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 6.08 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.01 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.88 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.84 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.14 (, 3H, CH<sub>3</sub>). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 479.1454. Найдено: 479.1455.

3-Гидрокси-6-метил-2-(2,4,5-Триметоксифенил)-2-(4-(4-хлорофенил)-1Н-имидазол-5-ил)-4Н-пиран-4-он (27.2а).

 OCH<sub>3</sub>
 Твердое желтое вещество. Выход 76%. Т<sub>пл</sub>. = 293-294°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300

 MГц, ДМСО-d<sub>6</sub>), δ 2.11 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 3.78 (с., 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (с., 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.02 (с., 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.27 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 6.84 (с., 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.33 

 N
 7.83 (м., 5H, H<sub>Ar</sub>), 12.15. <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>), δ 18.85, 55.84,

 55.97, 56.48, 98.02, 108.27, 110.44, 111.10, 117.31, 127.67, 130.51, 131.92,

 CI
 133.68, 139.47, 139.51, 139.79, 143.06, 144.54, 150.66, 151.01, 163.84,

173.07. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup> : 469.1161. Найдено: 469.1160.

3-Гидрокси-6-метил-2-(4-(4-хлорфенил)-2-(3,4,5-триметоксифенил)-1Н-имидазол-5-ил)-4Н-пиран-4-он (27.3а)



H<sub>3</sub>CO

HC

Твердое желтое вещество; выход 35%.  $T_{III} > 300$ °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, <sup>3</sup> ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  7.68 (д, J = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (д, J = 6.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.39 (с, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.27 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.90 (с, 6H, 2 CH<sub>3</sub>O), 3.75 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  173.38, 153.28, 138.41, 129.82, 128.26, 124.31, 111.83, 103.00, 98.46, 60.18, 56.08, 19.07. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для

С<sub>24</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 469.1166. Найдено: 469.1170.

2-(2,4-Бис(4-бромфенил)-1Н-имидазол-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4Н-пиран-4-он (27.4а)



Твердое желтое вещество; выход 35%. Т<sub>пл</sub> > 300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 13.31 (уш.с, 1H, OH), 10.18 (с, 1H, NH), 8.02 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.74 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.70 – 7.49 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.26 (с, 1H, CH<sub>руг</sub>), 2.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 500.9449. Найдено: 500.9451.

2-(2-(4-Бромфенил)-4-(3,4-диметоксифенил)-1Н-имидазол-5-ил)-3-гидрокси-6-метил-4Нпиран-4-он (**27.4b**)



Твердое желтое вещество; выход 35%.  $T_{IIII} > 300^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  13.20 (уш.с, 1H, OH), 10.28 (с, 1H, NH), 8.02 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.74 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 – 7.16 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.07 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.26 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.81 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.77 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.15 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью. Масс-спектр высокого разрешения

(ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 483.0555. Найдено: 483.0560.

3-Гидрокси-6-метил-2-(2-(тиофен-2-ил)-4-(4-хлорфенил)-1Н-имидазол-5-ил)-4Н-пиран-4он (**27.5***a*)



Твердое желтое вещество; выход 35%.  $T_{IIII} > 300$ °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.80 – 7.57 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.26 – 7.14 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.28 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.21 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью Масс-спектр

с высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M+H]<sup>+</sup>:

385.0413. Найдено: 385.0413.

## 2-(4-(4-Бромфенил)-3-гидрокси-6-метил-2-(тиофен-2-ил)-1Н-имидазол-5-ил)-4Н-пиран-4он (**27.5b**)



HN

HO

Твердое желтое вещество; выход 35%.  $T_{пл} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.16 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.72 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.69 – 7.63 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.27 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.17 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для

С<sub>19</sub>Н<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 428.9908. Найдено: 428.9914.

#### 3-Гидрокси-2-(2,4-Ди(тиофен-2-ил)-1Н-имидазол-5-ил)-6-метил-4Н-пиран-4-он (27.5с).

Твердое желтое вещество. Выход 70%. Т<sub>пл</sub>. >300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2.26 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.30 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.07-7.14 (м., 1H, H<sub>Thi</sub>), 7.14-7.20 (м., 1H, H<sub>Thi</sub>), 7.25-7.33 (м., 1H, H<sub>Thi</sub>), 7.49-7.59(м., 1H, H<sub>Thi</sub>), 7.59-7.68 (м., 1H, H<sub>Thi</sub>), 7.69-7.78 (м., 1H, H<sub>Thi</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 19.26, 109.53, 111.67, 125.49,

126.09, 127.09, 127.46, 128.13, 132.51, 142.29, 143.03, 144.72, 144.94, 148.04, 164.50, 164.76, 173.49. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 357.0362. Найдено: 357.0364.

Смесь дикетона **23** (3 ммоль) и фенилендиамина **28** 0.33 г (3 ммоль) в 6 мл АсОН кипятили 3 ч. Растворитель упаривали, остаток перекристаллизовывали из 6 мл ЕtOH. Для удаления следов АсOH полученный продукт выдерживали в 50 мл воды 24 ч при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровывали и промывали на фильтре водой (3\*10 мл)

#### 2-(3-(4-Бромофенил)хиноксалин-2-ил)-3-гидрокси-6-метил-4H-пиран-4-он (29а).



Твердое желтое вещество. Выход 80%. Т<sub>пл.</sub> = 196-197°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.22 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.36 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.57 (д., 2H, *J* = 8.5 Гц, H<sub>Ar</sub>), 7.67 (д., 2H, *J* = 8.5 Гц, H<sub>Ar</sub>), 7.91 – 8.03 (м., 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.12 – 8.29 (м., 2H, H<sub>Ar</sub>), 9.49 (уш. с., 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 19.20, 111.97, 123.06, 128.96, 129.00, 130.36, 131.19,

131.26, 132.03, 137.08, 139.88, 141.09, 143.27, 143.84, 143.95, 152.26, 165.23, 173.72. Массспектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 409.0182. Найдено: 409.0177.

### 3-Гидрокси-6-метил-2-(3-(тиофен-2-ил)хиноксалин-2-ил)-4H-пиран-4он (**29b**).



Твердое желтое вещество. Выход 72%. Т<sub>пл</sub>. = 233-234°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 2.32 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.50 (с., 1H, CH<sub>Pyr</sub>), 7.12-7.21 (м., 1H, H<sub>Thi</sub>), 7.34 (д., 1H, *J* = 3.9 Гц, H<sub>Thi</sub>), 7.83 (д., 1H, *J* = 5.0 Гц, H<sub>Thi</sub>),

7.86 - 8.01 (м., 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.10-8.20 (м., 2H, H<sub>Ar</sub>), 9.55 (уш. с., 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ 19.34, 112.44, 128.43, 128.53, 128.74, 129.02, 130.75, 131.22, 132.38, 139.56, 140.49, 141.08, 141.90, 143.51, 144.19, 146.36, 165.55, 173.90. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 337.0641. Найдено: 337.0637.

#### Методика синтеза соединений 32:

Смесь 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она **16** (Зммоль), арилглиоксаля **2** (З ммоль) и ацетамида **33** (9 ммоль) в ацетонитриле кипятили с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся осадок.

(**32a**)



Твердое белое вещество; выход 42%;  $T_{IIII} = 249-250^{\circ}$ C; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.25 (уш.с, 1Н, ОН), 8.13 (д, *J* = 7.3 Гц, 1Н, NН), 7.74 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.23 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H, CH), 6.00 (с, 1H, CH<sub>DVr</sub>), 2.12 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.91 (с, 3H,

CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 М Гц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 193.91, 169.38, 167.40, 163.18, 162.90, 137.64, 134.20, 129.11, 128.67, 99.85, 98.40, 50.51, 22.31, 19.37. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup> : 3300, 3105, 3043, 2959, 2931, 2874, 2860, 2628, 2368, 1691, 1591, 1561, 1448, 1422, 1398, 1275, 1233, 1171, 1140, 1117, 1095, 1045, 997. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 336.0633. Найдено:336.0636.

*N*-(2-(4-Бромфенил)-1-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2*H*-пиран-3-ил)-2-оксоэтил)ацетамид (**32b**)



HO

Твердое белое вещество; выход 45%; Т<sub>пл</sub> = 251-252°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.24 (уш.с, 1Н, ОН), 8.13 (д, *J* = 7.6 Гц, 1Н, NН), 7.66 (с, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.22 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H, CH), 6.00 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.12 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.91 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 194.09, 169.34, 167.35, 163.14, 162.87, 134.52, 131.57, 129.19, 126.70, 99.81,

98.35, 50.44, 22.28, 19.33. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3368, 3297, 3097, 2959, 2933, 2874, 2860, 1712, 1693, 1618, 1590, 1561, 1528, 1448, 1422, 1395, 1275, 1234, 1173, 1139, 1120, 1072, 1042, 996. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 380.0128. Найдено: 380.0127.

*N-(1-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-2-(4-фторфенил)-2-оксоэтил)ацетамид* (**32с**)

Твердое белое вещество; выход 46%;  $T_{\pi\pi} = 246-247^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  12.21 (уш.с, 1H, OH), 8.11 (д, J = 7.7 Гц, 1H, NH), 7.82 (дд,  $J_F = 8.5$ , 5.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.29 (т,  $J_F = 8.8$  Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.24 (д, J = 7.7 Гц, 1H, CH), 6.01 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.13 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.91 (с, 3H,

CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ) δ 193.36, 169.33, 167.31, 166.31, 163.07 (д,  $J_{CF} = 14$  Гц), 162.82, 132.09, 130.10 (д,  $J_{CF} = 9.4$  Гц), 115.57 (д,  $J_{CF} = 22.0$  Гц), 99.83, 98.50, 50.42, 22.30, 19.33. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3301, 3087, 2959, 2922, 2875, 2629, 2457, 2345, 1898, 1691, 1599, 1561, 1508, 1448, 1411, 1396, 1302, 1276, 1233, 1159, 1140, 1117, 1106, 1047, 998. Масс-

спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 320.0929. Найдено: 320.0932.



# N-(1-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-2-оксо-2-(ртолил)этил)ацетамид(**2d**)

Твердое белое вещество; выход 46%;  $T_{nn} = 241-242^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.14 (уш.с, 1H, OH), 8.05 (д, J = 7.7 Гц, 1H, NH), 7.66 (д, J = 8.1 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.24 (д, J = 8.0 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.25 (д, J = 7.8 Гц, 1H, CH), 5.99 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.32 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.11 (с, 3H CH<sub>3</sub>), 1.91 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  194.21, 169.27, 167.11, 163.16, 162.61, 143.11, 132.84, 128.99, 127.38, 99.84, 98.89, 50.33, 22.34, 21.06, 19.31. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3284, 3093, 3042, 2957, 2918, 2629, 2363, 2344, 1685, 1610, 1579, 1559, 1448, 1419, 1276, 1236, 1186, 1173, 1139, 1114, 1046, 997. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 316.1179.

Найдено: 316.1184.

*N-(1-(4-Гидрокси-6-метил-2-оксо-2H-пиран-3-ил)-2-(4-метоксифенил)-2оксоэтал)ацетамид* (**32e**)



Твердое белое вещество; выход 47%;  $T_{III} = 238-239^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.10 (уш.с, 1H, OH), 8.02 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H, NH), 7.75 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.97 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.23 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H, CH), 6.00 (с, 1H, CH<sub>3</sub>), 3.80 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.12 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.90 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  192.98, 169.26,

167.11, 163.19, 162.83, 162.60, 129.58, 128.02, 113.74, 99.90, 99.06, 55.45, 50.18, 22.38, 19.34. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3442, 3288, 2959, 2927, 2873, 2858, 1679, 1604, 1578, 1560, 1509, 1449, 1417, 1276, 1260, 1240, 1180, 1139, 1116, 1075, 1033, 998. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 332.1129. Найдено: 332.1128.

<u>Методика</u> синтеза *N*-(2-арил)-1-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2*H*-пиран-3-ил)оксоэтил)ацетамидов **36**:

Смесь производного ацетамида **32** (3 ммоль), амина **34** (9 ммоль) и уксусной кислоты (9 ммоль) в растворе этанола кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и отделяли образовавшийся осадок фильтрованием. В случае использования ацетата аммония, необходимо 6 эквивалентов соединения.

*N-(4-(3-Аминобут-2-еноил)- 5-оксо-2-(4-хлорфенил)-2,5-дигидро-1Н-пиррол-3-ил)ацетамид* (**36а**)



Твердое белое вещество; выход 41%; Т пл = 281-282°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.21 (уш.с, 1Н, NН), 9.90 (с, 1Н, NН),
8.29 (с, 1Н, СН), 8.07 (с, 1Н, NН), 7.37 (д, *J* = 7.6 Гц, 2Н, СН<sub>Ar</sub>),
7.16 (д, *J* = 7.8 Гц, 2Н, СН<sub>Ar</sub>), 6.30 (с, 1Н), 5.82 (с, 1Н), 2.00 (с,

3H, CH<sub>3</sub>), 1.98 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 183.45, 169.01, 167.51, 165.73, 161.35, 137.16, 132.12, 129.43, 128.36, 108.88, 93.62, 58.00, 24.17, 21.98. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3650, 3630, 3458, 3307, 3272, 1735, 1700, 1654, 163, 1625, 1596, 1561, 1542, 1508, 1491, 1438, 1421, 1375, 1363, 1301, 1226, 1194, 1129, 1087, 1040, 1015, 993. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 334.0953. Найдено: 334.0953.

*N*-(*4*-(*3*-*Аминобут*-2-еноил)-2-(*4*-бромфенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-ил)ацетамид (**36b**)



Твердое белое вещество; выход 42%; Т<sub>пл</sub> = 290-291°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.21 (с, 1H, NH), 9.89 (с, 1H, NH), 8.30 (с,
<sup>r</sup> 1H, CH), 8.07 (с, 1H, NH), 7.50 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.10 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.30 (с, 1H, CH=), 5.80 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 2.00 (с,

3H, CH<sub>3</sub>), 1.8 (c, 3H, 3). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 183.43, 169.00, 167.51, 165.74, 161.27, 137.59, 131.28, 129.77, 120.66, 108.87, 93.60, 58.07, 24.18, 21.98. ИК spectrum, v, см<sup>-1</sup>: 3630, 3442, 2923, 1735, 1702, 1655, 1637, 1625, 1561, 1490, 1458, 1438, 1375, 1293, 1220, 1193, 1179, 1128, 1107, 1073, 1035, 1012. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 378.0448. Найдено: 378.0442

*N*-(4-(3-Аминобут-2-еноил)-5-оксо-2-(p-толил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-3-ил)ацетамид (**37с**)



Твердое белое вещество; выход 30%;  $T_{пл} = 260-261^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  12.17 (с, 1H, NH), 9.88 (с, 1H, NH), 8.21 (с, 1H, NH), 8.03 (с, 1H, NH), 7.10 (д, J = 7.9 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.02 (д, J = 8.0 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.31 (с, 1H, CH=), 5.77 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>),

2.26 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.98 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.98 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 183.66, 169.05, 167.36, 165.55, 161.97, 136.82, 135.09, 128.87, 127.38, 109.53, 108.81, 93.62, 58.38, 24.19, 21.97, 20.68. ИК spectrum, v, см<sup>-1</sup>: 3179, 3073, 1700, 1655, 1626, 1577, 1560, 1438, 1430, 1357, 1307, 1229, 1193, 1182, 1128, 1113, 994, 913. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>[M+H]<sup>+</sup>: 314.1499. Найдено: 314.1506.

*N-(1-метил-2-(4-хлорфенил)-4-(3-(метиламино)бут-2-еноил)-5-оксо-2,5дигидро-1Hпиррол-3-ил)ацетамид* (**36d**)



Твердое белое вещество; выход 59%;  $T_{III} = 210-211^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  12.18 (с, 1H, NH), 10.98 (с, 1H, NH), 7.40 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.16 (д, J = 8.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.39 (с, 1H, CH=), 5.82 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 2.99 (д, J = 5.2 Гц, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.54 (с, 3H,

CH<sub>3</sub>), 2.05 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.99 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 181.60, 167.33, 166.51, 158.98, 134.83, 132.56, 129.89, 128.56, 108.78, 94.09, 63.03, 29.70, 26.04, 24.07, 21.39, 19.15. ИК spectrum, v, см<sup>-1</sup> : 1719, 1692, 1626, 1573, 1519, 1489, 1445, 1418, 1388, 1305, 1275, 1190, 1156, 1103, 1077, 1013, 991, 954. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>[M+H]<sup>+</sup>: 362.1266. Найдено: 362.1266.

*N-(1-(2-гидроксиэтил)-2-(4-хлорфкенил)-4-(3-((2-гидроксиэтил)амино)бут-2-еноил)-5оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-3-ил)ацетамид* (**36е**)



Твердое белое вещество; выход 57%; Т<sub>пл</sub> = 174-175°С; <sup>1</sup>Н
ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.15 (с, 1H, NH), 11.14 (с, 1H,
NH), 7.40 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.15 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H,
CH<sub>Ar</sub>), 6.39 (с, 1H, CH=), 6.02 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 4.96 (с, 1H, OH),
4.78 (с, 1H, OH), 3.65-3.35 (м, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 3.34-3.26 (м, 4H,

2CH<sub>2</sub>), 2.07 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 181.79, 167.50, 166.66, 166.46, 159.54, 134.92, 132.63, 130.16, 128.57, 108.77, 94.44, 62.38, 60.12, 59.30, 45.57, 41.45, 24.20, 19.49. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3364, 2927, 1716, 1657, 1622, 1578, 1519, 1491, 1440, 1414, 1374, 1318, 1254, 1207, 1115, 1074, 1046, 999, 888. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 422.1477. Найдено: 422.1471.

N-(1-(4-метоксифенил)-2-(4-хлорфенил)-4-(3-((4-метоксифенил)амино)бут-2-еноил)-5-



оксо-2,5дигидро-1Н-пиррол-3-ил)ацетамид (**36f**)

Твердое белое вещество; выход 60%;  $T_{\pi\pi} = 165-166^{\circ}$ C; <sup>1</sup>H NMR (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.14 (c, 1H, NH), 11.16 (c, 1H, NH), 7.50 – 7.31 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 – 7.16 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.16 – 7.08 (м, 2H, Ar), 7.07 – 6.94 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.94 – 6.85 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.85 – 6.74 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.35 (c, 1H, CH=), 5.71 (c, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 3.85 – 3.60 (м, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.59 – 3.48 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.88 – 2.75 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.74 – 2.57 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.53 – 2.31 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.99 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 181.74, 167.25, 166.39, 166.17, 159.17, 157.92, 157.76, 134.71, 132.62, 130.70, 130.35, 130.00, 129.88, 129.75, 129.40, 128.52, 113.85, 113.82, 108.60, 94.35, 61.73, 54.97, 44.68, 40.89, 34.91, 32.95, 24.06, 19.01. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3449, 3102, 3060, 3007, 2966, 2939, 2908, 2837, 1717, 1673, 1612, 1571, 1513, 1491, 1440, 1414, 1370, 1296, 1280, 1247, 1184, 1089, 1032, 994. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 602.2416. Найдено: 602.2414.

#### Методика синтеза производных пирроло[3,4-*b*]пиридин-4,5-дионов **39**:

Смесь производного ацетамида **32** (3 ммоль), амина **34** (9 ммоль) и уксусной кислоты (9 ммоль) в этаноле кипятили с обратным холодильников в течение 4 часов, затем растворитель удалялся под вакуумом. К остатку добавляли смесь соляной и уксусной кислот (5 мл : 5 мл) и кипятили раствор в течении 1 часа. По истечению времени растворитель упаривался, добавлялось 10 мл воды и 0.5 г ацетата натрия. Смесь выдерживали ночь. Затем осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из 50% этанола.

#### 2-Метил-7-(4-хлорфенил)-6,7-дигидро-1Н-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дион (39а)



Твердое белое вещество; выход 50%; Т<sub>пл</sub> >300°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.64 (с, 1H, NH), 7.42 (с, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.32 (с, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.45 (с, 1H, CH), 5.53 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 2.28 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 167.82, 137.22, 134.65, 132.51, 129.78, 129.10, 128.48,

128.01, 126.61, 110.73, 58.77, 24.40. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3137, 3089, 2959, 2922, 2361, 1694, 1647, 1614, 1541, 1492, 1448, 1338, 1248, 1215, 1180, 1091, 1017, 833. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 275.0582. Найдено: 275.0579.

#### 7-(4-Бромфенил)-2-метил-6,7-дигидро-1Н-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5дион (39b)



Твердое белое вещество; выход 60%; T<sub>пл</sub> = 190-191°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 11.17 (с, 1H, NH), 8.71 (с, 1H, NH), 7.56 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.24 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.59 (с, 1H, CH), 5.50 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 2.30 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 167.76,

137.62, 131.60, 131.42, 129.80, 129.61, 129.54, 129.30, 121.17, 110.64, 58.69, 22.46. ИК

(КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3432, 3177, 3135, 3089, 3034, 2930, 2857, 1701, 1675, 1647, 1615, 1578, 1516, 1489, 1344, 1214, 1177, 1073, 1014, 859. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 319.0077. Найдено: 319.0072.

#### 2-Метил-7-(p-толил)-6,7-дигидро-1H-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дион (**39c**)

Пердое белое вещество; выход 59%; Т<sub>пл</sub> >300°С; смесь изомеров. <sup>1</sup>Н
ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.73 (с, 1Н), 8.45 (с, 1Н,), 7.62 (д, *J* = 7.8 Гц, 0.5H), 7.46-7.36 (м, 0.7H), 7.17 (д, *J* = 7.5 Гц, 1.5H), 7.13 (д, *J* = 7.3 Гц, 1.5H), 7.0 (д, *J* = 7.8 Гц, 0.3H), 6.86 (д, *J* = 7.8 Гц, 0.5H), 6.31 (с,

 $^{N}_{H}$  Гц, 1.5H), 7.0 (д, J = 7.8 Гц, 0.3H), 6.86 (д, J = 7.8 Гц, 0.5H), 6.31 (с, 0.1H), 6.15 (с, 0.9H), 5.96 (с, 0.1H), 5.32 (с, 0.9H), 2.53 (с, 0.75H), 2.29 (с, 2.25H), 2.19 (с, 2.25 H), 2.15 (с, 0.75H).  $^{13}$ С ЯМР (101 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  167.85, 160.06, 136.39, 135.21, 128.44, 127.59, 126.86, 126.67, 113.30, 110.28, 60.37, 23.27, 20.17. ИК spectrum, v, см<sup>-1</sup>: 3412, 3399, 3162, 2959, 2926, 1672, 1646, 1597, 1543, 1513, 1480, 1412, 1272, 1247, 1211, 1181, 1072, 855. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 255.1128. Найдено: 225.1124.

#### 2,6-Диметил-7-(4-хлорфенил)-6,7-дигидро-1Н-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дион (39d)



Твердое белое вещество; выход 59%;  $T_{nn} = 270-271^{\circ}$ С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.43 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.18 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.29 (c, 1H, CH), 5.37 (c, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 2.72 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 168.35, 167.38,

165.60, 158.42, 135.53, 132.88, 129.66, 128.86, 113.73, 110.72, 64.49, 26.49, 22.72. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3423, 3086, 3051, 2992, 2946, 2884, 2346, 1697, 1680, 1647, 1552, 1522, 1491, 1426, 1388, 1295, 1275, 1220, 1200, 1155, 1090, 1073, 1043, 1015, 948. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 289.0738. Найдено: 289.0740.

#### 7-(4-Бромфенил)-2,6-диметил-6,7-дигидро-1Н-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дион (39е)



Твердое белое вещество; выход 70%; Т<sub>пл</sub> = 201-202°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.58 (д, *J* = 6.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.13 (д, *J* = 6.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.41 (с, 1H, CH), 5.45 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 2.73 (с, 3H, CH<sub>3</sub>),
<sup>r</sup> 2.25 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 166.12, 165.02,

137.79, 135.58, 131.88, 131.42, 130.02, 128.57, 121.63, 112.84, 64.39, 26.57, 23.01. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3492, 3437, 3253, 3109, 2980, 2889, 2830, 2702, 1682, 1643, 1614, 1548, 1511, 1488, 1374, 1267, 1218, 1195, 1146, 1071, 1041, 1012, 934. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 333.0233 Найдено: 333.0239.

2,6-Диметил-7-(4-фторфенил)-6,7-дигидро-1H-пирроло[3,4-b] пиридин-4,5-дион (39f)



Твердое белое вещество; выход 54%; Т<sub>пл</sub> = 230-231°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.29 – 7.11 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.37 (с, 1H, CH), 5.44 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 2.72 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 163.67, 163.58, 160.43, 160.35, 132.30, 129.91 (д, *J* = 8.5

Гц), 128.45 (д, *J* = 8.4 Гц) 115.81 (д, *J* = 21.6 Гц), 115.40, 115.11, 64.42, 26.51, 22.98. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3492, 3439, 3255, 3111, 2980, 2891, 2830, 2701, 2346, 1681, 1646, 1611, 1551, 1510, 1473, 1425, 1386, 1265, 1217, 1156, 1080, 1040, 1015, 977. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 273.1034. Найдено: 273.1043

#### 2,6-Диметил-7-(р-толил)-6,7-дигидро-1Н-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дион (39g)



Твердое белое вещество; выход 68%;  $T_{IIII} = 220-221^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.19 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.05 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.41 (с, 1H, CH), 5.39 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 2.69 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.29 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  165.50,

157.12, 137.87, 132.77, 129.49, 129.02, 127.75, 126.09, 113.08, 111.01, 64.40, 26.40, 21.98, 20.72. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3132, 3098, 2959, 2921, 2822, 1671, 1611, 1560, 1516, 1430, 1386, 1254, 1219, 1142, 1038, 851. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 269.1285. Найдено: 269.1294.

#### 2,6-Диметил-7-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-1H-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5-дион (**39h**)



Твердое белое вещество; выход 55%; T<sub>пл</sub> = 199-200°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.05 (с, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.92 (с, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.23 (с, 1H, CH), 5.30 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 3.30 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.70 (с, 3H, OCH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>), 2.18 (с, 3H). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 168.75, 167.50,

165.66, 159.25, 129.03, 127.82, 114.25, 113.83, 113.69, 111.10, 64.66, 55.11, 26.33, 22.32. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3441, 1671, 1643, 1614, 1559, 1541, 1512, 1466, 1393, 1360, 1306, 1265, 1245, 1217, 1181, 1078, 1028, 978, 953. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 285.1234 Найдено: 285.1238.

6-(2-гидроксиэтил)-2-метил-7-(4-хлорфенил)-6,7-дигидро-1H-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5дион (**39i**)

Твердое белое вещество; выход 50%;  $T_{III} = 235-236^{\circ}$ С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.45 (д, J = 7.3 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.20 (д, J = 7.4 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.44 (с, 1H, CH), 5.61 (с, 1H,



CH<sub>ругго</sub>]), 4.77 (с, 1H, OH), 4.14 – 3.63 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.6-3.2 (м. 2H, CH<sub>2</sub>), 3.01-2.61 (м. 1H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 170.24, 165.77, 135.24, 133.19, 133.08, 129.95, 129.90, 128.97, 128.92, 110.77, 61.71, 58.91, 41.79, 20.66. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3448, 3272, 3117, 2961, 2926, 2857, 1655, 1648, 1561, 1544, 1517, 1491, 1439, 1413, 1390,

1284, 1220, 1201, 1087, 1046, 1016, 845. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 319.0844. Найдено: 319.0842.

2-Метил-6-(4-метоксифенил)-7-(4-хлорфенил)-6,7-дигидро-1H-пирроло[3,4-b]пиридин-4,5дион (**39***j*)



Твердое белое вещество; выход 60%;  $T_{\Pi\Pi} = 251-252^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 7.44 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.15 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.04 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.81 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.45 (с, 1H, CH), 5.37 (с, 1H, CH<sub>pyrrol</sub>), 3.95 – 3.77 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.70 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.85 – 2.67 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.68 – 2.55 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (с, 3H,

<sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 165.33, 157.77, 134.96, 133.17, 130.69, 129.87, 129.47, 129.24, 128.91, 128.35, 115.25, 113.84, 112.73, 110.63, 62.54, 54.95, 40.89, 32.89, 22.42. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3440, 3274, 2959, 2928, 1773, 1685, 1677, 1647, 1617, 1542, 1514, 1491, 1458, 1439, 1412, 1390, 1282, 1245, 1180, 1087, 1036, 1015, 833. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 409.1313. Найдено: 409.1311.

#### 3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.2 и 2.3.

#### Методика синтеза производных 40.

Раствор соединений **9** (0.5 ммоль) в NMP (5 мл) подвергали УФ-облучению в течение 10 часов при 20–25°С при помощи лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6 W). По окончанию времени образовавшийся осадок отфильтровывали. Для удаления следов растворителя твердое вещество кипятили в 50 мл воды, охлаждали и отфильтровывали, получая целевые продукты **40**.

9,11-Диметил-8,9-дигидрохромено[3,4-е]пиримидо[4,5-b]тиено[2,3-g]индол-10,12,13(11H)-трион (**40a**)



Твердое желтое вещество; выход 86%.  $T_{\pi\pi} < 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.47 (с, 1H, NH), 8.70 – 8.35 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.35 – 7.99 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.73 – 7.28 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 3.66 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.32 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С ЯМР получить не удалось в связи с очень низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (M+H)<sup>+</sup>: 404.0700. Найдено 404.0690.

3,9,11-Триметил-8,9-дигидропирано[3,4-е]пиримидо[4,5-b]тиено[2,3-g]индол-1,10,12(11H)-трион (**40c**)



Твердое желтое вещество; выход 87%.  $T_{III} < 300$  °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 12.50 (с, 1H, NH), 8.16 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.03 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.62 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 3.65 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.30 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.35 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С ЯМР получить не удалось в связи с очень низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (M+H)<sup>+</sup>: 368.0750. Найдено 368.0747.

#### Методика синтеза производных 41.

Раствор индолов **13** (0.5 ммоль) в NMP (5 мл) подвергали УФ-облучению в течение 25 часов при 20–25°С с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (365 нм, 6W). По окончанию времени облучения реакционную массу выливали на воду (75 мл), образующийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола, получая целевые продукты **41**.

#### 6-Хлор-3,12-диметилбензо[а] пирано[4,3-с] карбазол-1(9H)-он (41.1a)



Твердое белое вещество; выход 40%;  $T_{\Pi\Pi} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  12.46 (уш. с, 1H, NH), 9.04 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.63 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.58 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.87 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.47 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  166.52, 161.68,

153.19, 137.71, 135.04, 131.31, 130.85, 129.22, 127.55, 126.61, 126.51, 125.84, 124.58, 124.21, 122.51, 113.77, 112.86, 110.70, 99.76, 21.74, 19.06. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3392, 3274, 3012, 2921, 2853, 2730, 1695, 1653, 1635, 1558, 1506, 1456, 1437, 1419, 1394, 1358, 1304, 1248, 1192, 1158, 1108, 1057, 1026, 952, 898. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>CINO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 348.0786. Найдено: 348.0779.

#### 6-Фтор-3,12-диметилбензо[а]пирано[4,3-с]карбазол-1(9H)-он (41.1b)

Твердое коричневое вещество; выход 39%;  $T_{\pi\pi} > 300^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  12.45 (уш. с, 1H, NH), 9.06 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.74 – 8.62 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.49 – 8.36 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.85 – 7.75 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 – 7.50 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 – 7.21 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (с, 3H, CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  162.17, 161.78, 158.94, 152.98, 137.56, 135.37, 131.04, 127.47, 126.98 (d, J<sub>CF</sub> = 8.6 Гц), 126.33, 125.74, 124.94 (д, J<sub>CF</sub> = 9.1 Гц), 122.59, 121.20, 118.42 (д, J<sub>CF</sub> = 24.5 Гц), 113.83, 112.16, 110.62, 110.06 (д, J<sub>CF</sub> = 22.7 Гц), 99.97, 21.68, 19.07. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3432, 3206, 3119, 3062, 2919, 2740, 2325, 1985, 1653, 1635, 1617, 1560, 1545, 1533, 1508, 1437, 1428, 1417, 1398, 1378, 1358, 1331, 1303, 1201, 1156, 1030, 968, 917. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>1</sub>4FNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 332.1081. Найдено: 332.1090.

#### 6-Бром-12-метокси-3-метилбензо[а]пирано[4,3-с]карбазол-1(9Н)-он (41.1с)



Твердое белое вещество; выход 37%;  $T_{\Pi\Pi} = 256-257^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  12.51 (уш. с, 1H, NH), 8.93 – 8.85 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.56 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.05 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.60 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.56 (д, *J* = 9.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.13 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.86 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.40 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  161.85, 153.38, 153.03, 135.51, 134.50, 131.99, 130.86, 127.80, 126.98,

124.31, 122.93, 122.79, 120.04, 115.01, 113.81, 113.09, 111.59, 108.59, 99.87, 55.40, 19.08. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3479, 3425, 3147, 3062, 2924, 2831, 1712, 1651, 1620,1573, 1550, 1504, 1473, 1442, 1388, 1365, 1334,1257, 1219, 1180, 1134, 1049, 1026, 956. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 408.0230. Найдено: 408.0215.

#### 6-Изопропил-12-метокси-3-метилбензо[а]пирано[4,3-с]карбазол-1(9H)-он (41.1d)



Твердое белое вещество; выход 38%;  $T_{пл} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  12.36 (уш. с, 1H, NH), 8.92 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.58 (д,  $J = 8.5 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.48 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.85 (д,  $J = 8.3 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.61 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.55 (д,  $J = 8.8 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.10 (д,  $J = 6.4 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.87 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.25 – 3.17 (м, 1H, CH), 2.44 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  162.33,

153.17, 152.98, 147.10, 136.17, 134.39, 131.91, 128.72, 125.93, 123.16, 122.97, 122.54, 122.43, 114.41, 113.20, 112.15, 111.51, 108.68, 100.16, 55.46, 34.03, 23.92, 19.16. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>:

3420, 3355, 2957, 2923, 2855, 2830, 1717, 1693, 1653, 1623, 1564, 1487, 1465, 1456, 1394, 1362, 1295, 1258, 1219, 1180, 1157, 1138, 1056, 1033, 1027, 994, 953. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 372.1594. Найдено: 372.1597.

#### 6-Хлор-3-метилбензо[а][1,3]диоксоло[4,5-h]пирано[4,3-c]карбазол-1(9H)-он (41.1e)

 Твердое коричневое вещество; выход 42%;  $T_{III} = 265-266^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  12.37 (уш. с, 1H, NH), 8.69 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.61 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.51 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.84 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.09 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.08 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.39 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  161.83, 153.08, 146.43, 141.97, 135.23, 134.11, 130.85, 130.58, 129.17, 125.57, 124.52, 123.72, 122.43, 115.79, 113.58,

113.05, 104.45, 100.81, 99.83, 91.23, 19.01. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3355, 3280, 3083, 3067, 30482923, 2815, 2649, 2510, 1653, 1635, 1617, 1595, 1558, 1533, 1448, 1424, 1399, 1343. 1303, 1195, 1158, 1110, 1035, 1024, 954. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>CINO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 378.0528. Найдено: 378.0520.

#### 6-Хлор-12-метилбензо[а]хромено[4,3-с]карбазол-14(9H)-он (41.2a)



NH

Твердое белое вещество; выход 35%;  $T_{пл} = 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  12.54 (уш. с, 1H, NH), 8.84 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.64 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.60 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.15 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.86 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 – 7.38 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.28 (д, *J* = 7.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  159.48, 149.55, 137.92, 136.19, 131.14, 128.80, 128.61, 127.93, 127.23, 126.87, 126.69, 126.47,

126.26, 125.67, 124.57, 124.09, 122.75, 122.17, 118.21, 116.70, 113.66, 113.55, 110.85, 21.67. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3309, 3023, 2923, 2853, 1693, 1684, 1607, 1580, 1554, 1506, 1457, 1435, 1367, 1350, 1307, 1293, 1248, 1173, 1112, 1095, 1058, 979, 961. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 384.0786. Найдено: 384.0792.

#### 6-Бром-12-метилбензо[а]хромено[4,3-с]карбазол-14(9H)-он (41.2b)

Твердое белое вещество; выход 45%;  $T_{III} = 300^{\circ}$ C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  12.62 (уп. с, 1H, NH), 9.00-8.79 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.59 (д, J = 8.7Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.22 (д, J = 6.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.03 (д, J = 9.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), <sup>Br</sup> 7.70 – 7.39 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.30 (д, J = 8.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 159.49, 149.60, 137.94, 136.23, 131.41, 129.58, 128.67, 127.98, 127.25, 126.94, 126.67, 126.65, 125.67, 124.62, 124.15, 122.97, 122.18, 119.70, 118.23,

116.76, 113.62, 112.87, 110.90, 21.69. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3316, 3052, 2923, 2853, 2360, 2340, 1898 1695, 1653, 1606, 1581, 1554, 1502, 1456, 1434, 1365, 1348, 1307, 1292, 1274, 1249, 1174, 1165, 1112, 1058, 978, 954. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 428.0281. Найдено: 428.0292.

#### 3,3,12-Триметил-6-хлор-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-дибензо[а,с]карбазол-1-он (41.3а)

Твердое белое вещество; выход 33%;  $T_{III} = 251-252$ °С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  12.30 (уш. с, 1H, NH), 8.74 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.61 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.33 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.84 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.52 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.26 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.33 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126

МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 199.89, 137.81, 135.14, 132.59, 130.91, 130.46, 128.08, 127.65, 127.20, 126.46, 125.50, 124.83, 124.39, 122.82, 122.00, 113.09, 110.65, 52.66, 32.90, 28.09, 21.67. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3379, 3078, 3032, 2954, 2924, 2862, 2731, 1720, 1681, 1658, 1558, 1504, 1458, 1435, 1373, 1303, 1280, 1226, 1165, 1095, 1064, 956. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>CINO [M+H]<sup>+</sup> 362.1306. Найдено: 362.1298.

#### 6-Бром-3,3,12-триметил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-дибензо[а,с]карбазол-1-он (**41.3b**)



Твердое белое вещество; выход 35%; Т<sub>пл</sub> = 238-239°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 12.14 (уш. с, 1H, NH), 8.75 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.54 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.47 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.92 (д, *J* = 9.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.51 (д, *J* = 7.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (д, *J* = 9.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.33 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.72 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.17 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>):

δ 199.86, 137.82, 135.16, 132.51, 130.84, 130.63, 127.92, 127.59, 127.21, 126.49, 125.51, 124.46, 122.83, 122.19, 119.58, 113.15, 110.67, 52.66, 32.91, 28.09, 21.68. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3378, 3073, 2954, 2921, 2865, 2732, 2360, 1903, 1717, 1680, 1635, 1611, 1554, 1479, 1467, 1452, 1427, 1414, 1377, 1365, 1292, 1225, 1169, 1142, 1083, 1061, 1025, 1003, 954. Массспектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>BrNO [M+H]<sup>+</sup>: 406.0801. Найдено: 406.0797.



11-Метил-5-хлор-3,8-дигидробензо[а]циклопента[с]карбазол-1(2H)-он (**41.4***a*)

Твердое белое вещество; выход 52%; Т<sub>пл</sub> = 300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 12.33 (уш. с, 1H, NH), 8.78 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.62 (д, *J* = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.23 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.88 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (д, *J* = 8.4 Гц, 1Н, СН<sub>Ar</sub>), 7.27 (д, *J* = 7.4 Гц, 1Н, СН<sub>Ar</sub>), 3.50-3.42 (м, 2Н, СН<sub>2</sub>), 2.89-2.79 (м, 2Н, СН<sub>2</sub>), 2.49 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 206.72, 148.44, 137.21, 135.03, 131.37, 130.56, 128.80, 128.77, 127.79, 126.64, 124.47, 124.12, 124.05, 122.49, 122.29, 111.56, 110.83, 35.84, 24.36, 21.52. ИК (КВг), ν, см<sup>-1</sup>: 3425, 3271, 3062, 2924, 2854, 2345, 1743, 1697, 1666, 1558, 1512, 1458, 1442, 1381, 1303, 1249, 1211, 1157, 1087, 1033, 956. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>CINO [M+H]<sup>+</sup> 320.0837. Найдено: 320.0827.

#### Методика синтеза производных 42:

Раствор соединения **17** в 5 мл N-метил-2-пирролидона облучали УФ-светом при длине волны 365 нм лампой Vilber Lourmat VL-6.LM (6 W) в течение 40 часов. Затем реакционную массу выливали на воду (75 мл), образующийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

6-Бром-3-метил-12-(трифторметил)-1Н-бензо[5',6']изохромено[7',8':4,5]имидазо[1,2а]пиридин-1-он (**42.1**а)



Твердое желтое вещество; выход 45%;  $T_{nn} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  10.59 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.39 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.87 – 7.56 (м, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 (c, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.37 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>BrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

[М+Н]<sup>+</sup>: 446.9955. Найдено: 446.9962.

6-Бром-3-метил-1Н-бензо[5',6']изохромено[7',8':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-1-он (42.1b)



Твердое коричневое вещество; выход 42%;  $T_{IIII} = 250-251^{\circ}C.$  <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  10.20 – 10.03 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.72 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.65 – 8.51 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.94 (д, J = 6.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.84 – 7.68 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.54 (д, J = 6.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.05 (с, 1H, CH<sub>pyr</sub>), 2.43 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  154.83, 133.02, 132.44, 132.34, 131.46, 128.27,

127.19, 124.80, 120.75, 117.22, 116.87, 110.99, 104.82, 100.00, 18.94. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 379.0082. Найдено: 379.0090.

6-Бром-3,3,12-триметил-3,4-дигидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-1(2H)-он (**42.2a**)



Твердое коричневое вещество; выход 58%;  $T_{пл.}$  196-197°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) 9.26 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.68 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.48 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.93 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71 (д, *J* = 9.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.42 (д, *J* = 9.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.37 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.77 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.39 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (с, 6H, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 199.24, 146.85,

144.54, 135.90, 131.54, 131.40, 128.32, 127.90, 127.08, 125.21, 120.37, 119.54, 116.25, 109.56, 52.40, 33.23, 28.10, 18.21. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3420, 3131, 2954, 2923, 2865, 2371, 2325, 1920, 1675, 1554, 1423, 1371, 1339, 1280, 1227, 1114, 1078, 1058, 985, 896, 825, 802, 772. Массспектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 407.0754. найдено: 407.0753.

3,3,12-Триметил-6-хлор-3,4-дигидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-1(2H)-он (**42.2b**)



Твердое коричневое вещество; выход 53%; Т<sub>пл.</sub> 203-204°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 9.22 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.72 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.30 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.80 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.70 (д, *J* = 9.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.41 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.34 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.75 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.17 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 198.81, 146.83,

140.24, 135.75, 131.55, 131.06, 130.04, 128.62, 128.14, 126.84, 124.93, 124.47, 122.52, 120.28, 119.30, 115.97, 52.31, 32.71, 27.80, 17.73. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3418, 3133, 2956, 2925, 2867, 2371, 2315, 1676, 1635, 1554, 1424, 1371, 1340, 1280, 1228, 1165, 1114, 1093, 1059, 985, 961, 904, 827, 803, 773. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 363.1259. Найдено: 363.1243.

# 3,3,12-Триметил-6-фтор-3,4-дигидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-1(2H)-он



(42.2c)

Твердое коричневое вещество; выход 53%; Т<sub>пл.</sub> 223-224°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 9.30 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.85 – 8.77 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.05 (д, *J* = 11.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.75 – 7.64 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.41 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.36 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 198.85, 161.60, 159.66, 146.71, 140.43, 135.90, 130.92, 130.37, 128.13, 125.56 (d,  $J_{CF} = 9.2$  Гц), 125.33, 122.50, 119.75, 119.14, 117.62 (д,  $J_{CF} = 24.6$  Гц), 115.88, 109.8 (д,  $J_{CF} = 22.5$  Гц), 52.30, 32.66, 27.79, 17.68. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3418, 3120, 2957, 2922, 2865, 2325, 1680, 1655, 1565, 1507, 1443, 1428, 1374, 1340, 1318, 1268, 1229,

1174, 1144, 1058, 972, 834, 798. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 347.1554. Найдено: 347.1557.

## *Метил* 3,3,12-триметил-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2а]пиридин-6-карбоксилат (**42.2d**)



Твердое желтое вещество; выход 50%;  $T_{III.}$  227-228°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 9.23 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.84 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.78 (д,  $J = 8.3 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.25 (д,  $J = 6.8 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.70 (д,  $J = 6.8 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40 (д,  $J = 8.7 \Gamma$ ц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.98 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.41 (с, 2H,

CH<sub>2</sub>), 2.77 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 198.61, 165.90, 146.96, 140.11, 137.16, 131.09, 131.02, 128.17, 128.11, 127.55, 127.38, 127.28, 123.40, 122.44, 121.35, 119.29, 116.18, 52.18, 51.90, 32.72, 27.78, 17.71. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3409, 3129, 2950, 2927, 2869, 1918, 1810, 1717, 1676, 1646, 1621, 1570, 1501, 1429, 1377, 1339, 1281, 1267, 1238, 1109, 1060, 983, 844, 805, 754. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 387.1703. Найдено: 387.1705.

6-Бром-3,3-диметил-12-хлор-3,4-дигидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-1(2H)-он (**42.2e**)



Твердое желтое вещество; выход 52%;  $T_{пл.}$  237-238°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО - $d_6$ )  $\delta$  9.70 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.68 (д, J = 10.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.51 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.97 (д, J = 8.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.83 (д, J = 10.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.57 (д, J = 8.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.40 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.20 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО - $d_6$ )  $\delta$  199.09, 131.71,

131.45, 130.71, 128.70, 128.65, 128.52, 127.85, 127.70, 127.02, 125.08, 124.99, 122.44, 120.55, 117.49, 116.82, 52.16, 32.68, 27.76. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3443, 3148, 3123, 2955, 2869, 2383, 1913, 1881, 1735, 1678, 1669, 1610, 1551, 1522, 1492, 1424, 1371, 1330, 1315, 1282, 1240, 1170, 1145, 1127, 1090, 1053, 1042, 985, 954, 892, 831, 796. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>BrClN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 427.0207. Найдено: 427.0200.



6,12-Дихлоро-3,3-диметил-3,4-дигидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2а]пиридин-1(2H)-он (**42.2f**)

Твердое желтое вещество; выход 52%; Т<sub>пл.</sub> 241-242°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 9.70 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.74 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.35 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.89 – 7.77 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.56 (д, *J* = 10.0 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>),

3.39 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.20 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 198.95, 145.87, 140.70, 137.01, 131.91, 130.21, 128.92, 128.59, 128.47, 126.71, 124.90, 124.58, 122.32, 120.77, 117.37, 116.77, 116.21, 52.13, 32.53, 27.67. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3422, 3150, 3123, 3096, 2955, 2869, 1678, 1669, 1612, 1554, 1522, 1493, 1437, 1425, 1371, 1330, 1315, 1282, 1257, 1240, 1145, 1129, 1097, 1053, 1043, 986, 901, 858, 833, 798.731. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 383.0712. Найдено: 383.0705.

# 3,3-Диметил-1-оксо-12-хлор-1,2,3,4-тетрагидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2а]пиридин-6-карбонитрил (**42.2g**)



Твердое желтое вещество; выход 62%;  $T_{пл.} > 300^{\circ}$ C; <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 9.66 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.87 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.83 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.09 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.84 (д, *J* = 9.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (д, *J* = 9.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.47 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.80 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.21 (c, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 198.96, 146.21, 140.29, 137.98,

131.74, 130.26, 129.73, 129.06, 128.77, 128.65, 124.13, 122.82, 122.27, 118.51, 117.67, 117.13, 109.51, 52.11, 32.70, 27.72. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3431, 3266, 3145, 3122, 3079, 2957, 2927, 2871, 2371, 2325, 2225, 1910, 1680, 1635, 1615, 1565, 1523, 1496, 1440, 1428, 1411, 1373, 1331, 1316, 1280, 1258, 1225, 1181, 1146, 1089, 1056, 988, 903, 839. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 374.1055. Найдено: 374.1051.

*Метил* 3,3-диметил-1-оксо-12-хлор-1,2,3,4-тетрагидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2а]пиридин-6-карбоксилат (**42.2h**)



Твердое желтое вещество; выход 62%;  $T_{пл.} > 300^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 9.70 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.91 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.83 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.31 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.85 (д, *J* = 9.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (д, *J* = 11.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.99 (c, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.48 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.81 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (c, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц,

ДМСО -*d*<sub>6</sub>) δ 198.82, 165.84, 146.13, 140.62, 138.56, 130.96, 128.73, 128.69, 128.56, 128.01, 127.95, 127.33, 123.51, 122.35, 122.00, 117.60, 117.02, 52.17, 51.86, 32.57, 27.72. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>:3482, 3420, 3411, 3143, 3117, 3096, 2955, 2923, 2869, 1914, 1719, 1682, 1635, 1621, 1498, 1435, 1373, 1329, 1314, 1283, 1278, 1238, 1190, 1119. 1056, 1000, 903, 804. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m*/*z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 407.1157. Найдено: 407.1161.

5,5-Диметил-10-хлор-5,6-дигидротиено[3'',2'':3',4']нафто[2',1':4,5]имидазо[1,2а]пиридин-7(4H)-он (**42.2i**)



Твердое желтое вещество; выход 45%;  $T_{пл.}$  241-242°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  10.03 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.23 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.06 (д, *J* = 5.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.81 (д, *J* = 10.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 (д, *J* = 9.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.23 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.80 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.18 (c, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  197.87, 145.97, 139.52, 136.69, 134.34, 134.18, 132.36,

128.90, 128.86, 122.77, 122.20, 117.99, 117.36, 116.24, 52.79, 42.53, 33.25, 27.33. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3439, 3144, 3122, 3069, 2950, 2886, 2868, 2662, 1663, 1653, 1586, 1518, 1499, 1465, 1380, 1323, 1311, 1286, 1255, 1212, 1176, 1149, 1134, 1085, 1051, 996, 969, 805, 781. Массспектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>OS [M+H]<sup>+</sup>: 355.0666. Найдено: 355.0660.

6,12-Дибром-3,3-диметил-3,4-дигидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-1(2H)он (**42.2j**)



Твердое желтое вещество; выход 65%;  $T_{пл.}$  246-247°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  9.77 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.65 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.49 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.95 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.76 (д, *J* = 9.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.62 (д, *J* = 9.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.38 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.77 (c, 2H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (c, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  199.08, 145.96, 140.54,

137.08, 131.69, 130.81, 130.70, 127.81, 126.95, 125.09, 122.44, 120.73, 120.54, 117.69, 103.73, 52.17, 32.62, 27.73. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3417, 3325, 3248, 2954, 2870, 2368, 2337, 1928, 1882, 1797, 1674, 1612, 1550, 1519, 1489, 1404, 1373, 1311, 1280, 1234, 1165, 1141, 1126, 1080, 1049, 987, 948, 894, 833, 794. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 470.9702. Найдено: 470.9695.

# 12-Бром-3,3-диметил-6-хлор-3,4-дигидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-

1(2H)-он (**42.2k**)



Твердое желтое вещество; выход 60%;  $T_{III.}$  240-241°C; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ) δ 9.77 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.74 (д, J = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.36 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.84 (д, J = 7.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.78 (д, J = 9.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.64 (д, J = 9.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.39 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.19 (c, 6H,

2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО *-d*<sub>6</sub>) δ 199.55, 161.21, 146.24, 137.52, 133.83, 132.34, 131.06, 130.60, 129.38, 127.02, 125.27, 124.95, 122.68, 120.90, 117.86, 104.07, 52.39, 32.87,

27.94, 25.22. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3425, 3170, 3086, 2931, 2870, 2376, 1928, 1890, 1851, 1720, 1674, 1612, 1550, 1519, 1489, 1419, 1373, 1311, 1280, 1234, 1165, 1141, 1126, 1095, 1049, 987, 948, 902, 833, 794. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>BrClN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 427.0207. Найдено: 427.0204.

6-Бром-3,3-диметил-3,4-дигидрофенантро[9',10':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-1(2H)-он (**42.21**).



Твердое желтое вещество; выход 39%; Т<sub>пл</sub> = 232-233°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.50 (д, *J* = 9.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.73 (д, *J* = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.52 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.96 (д, *J* = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.81 (д, *J* = 9.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.63 – 7.47 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.08 – 6.95 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.41 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.20 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось

в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 393.0602. Найдено: 393.0610.

5-Бром-11-метил-2,3-дигидро-1Н-циклопента[3',4']нафто[1',2':4,5]имидазо[1,2а]пиридин-1-он (**42.3**а)



Твердое желтое вещество; выход 52%;  $T_{пл} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d6) δ 9.71 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.57 (д, J = 6.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.27 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.95 (д, J = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.68 (д, J = 9.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40 (д, J = 9.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.45 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.87 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью

соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 365.0289. Найдено: 365.0295.



5-Бром-2,3-дигидро-1Н-циклопента[3',4']нафто[1',2':4,5]имидазо[1,2а]пиридин-1-он (**42.3b**).

Твердое желтое вещество; выход 44%; Т<sub>пл</sub> >300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 10.12 – 9.94 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.74 – 8.63 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.41 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.02 (д, *J* = 14.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.82 (д, *J* = 12.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>),

7.63 – 7.49 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.19 – 7.04 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.58 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.94 (с, 2H, CH<sub>2</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Массспектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 351.0132. Найдено: 351.0140. 11-Хлор-5-фтор-2,3-дигидро-1Н-циклопента[3',4']нафто[1',2':4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-1-он (**42.3c**)



Твердое желтое вещество; выход 44%; Тпл >300°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ) δ 8.20 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.95 – 7.76 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.65 (д, J = 9.4Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.33 (д, J = 9.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 – 7.13 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.68 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>). Спектр <sup>13</sup>С получить не удалось в связи с низкой растворимостью соединения. Масс-спектр высокого разрешения (ESI):

*m/z* рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>ClFN<sub>2</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 325.0543. Найдено: 325.0545.

#### Методика синтеза соединений 44:

Раствор имидазола 27 в NMP облучели УФ-светом при длине волны 365 нм с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM lamp (365 nm, 6 W) в течение 30 часов при комнатной температуре. Затем реакционную массу выливали на воду (75 мл), образующийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола, получая целевые фотопродукты 44.

# 7-Метил-1-(4-хлорфенил)-3-(2,3,4-триметоксифенил)имидазо[1,5-а]пиридин-5,8-дион (44а)



Твердое оранжевое вещество; выход 30%;  $T_{пп.} = 168-169^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО -*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  8.38 (д, J = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 (д, J = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (д, J = 8.5 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.96 (с, 1H, CH<sub>pyrid</sub>), 6.90 (д, J =8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.88 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.72 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.12 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  175.08, 157.35, 155.53, 151.97, 151.79, 147.27, 146.38, 140.92, 134.79, 130.71,

130.25, 129.54, 128.17, 125.04, 123.27, 117.22, 107.14, 61.17, 60.49, 56.01, 15.26. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3418, 3096, 2994, 2971, 2936, 2842, 2577, 1726, 1653, 1629, 1602, 1525, 1490, 1462, 1432, 1414, 1410, 1367, 1328, 1316, 1265, 12616, 1091, 1015, 1006, 933. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 439.1055. Найдено: 439.1055.

# 7-*Метил-1-(4-фторфенил)-3-(2,3,4-триметоксифенил)имидазо[1,5-а]пиридин-5,8-дион* (**44b**)

Твердое зеленоватое вещество; выход 22%; Т<sub>пл.</sub> = 200-201°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСОd<sub>6</sub>) δ 8.48 – 8.37 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.33 (т, J = 8.8 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (д, J = 8.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>),



6.92 (д, J = 6.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.88 (с, 1H, CH<sub>pyrid</sub>), 3.89 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.72 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.12 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  164.71, 157.35, 156.25, 155.49, 151.83, 147.24, 131.42 (д,  $J_{CF} = 8.6$  Гц), 129.51, 127.87, 125.43, 125.01, 122.06, 117.26, 115.04 (д,  $J_{CF} = 21.6$  Гц), 107.27, 107.13, 61.14, 60.47, 55.99, 15.25. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup> : 3428, 3100, 3006, 2966, 2938, 2841, 2827, 2579, 2469, 1945, 1918, 1725, 1652,

1628, 1600, 1527, 1498, 1478, 1458, 1414, 1367, 1315, 1299, 1265, 1213, 1162, 1093, 1084, 1046, 1006, 933. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 423.1351. Найдено: 423.1346.

## *1-(4-Бромфенил)-7-метил-3-(2,3,4-триметоксифенил)имидазо[1,5-а]пиридин-5,8-дион* ( **44c**)



Твердое коричневое вещество; выход 25%;  $T_{пл.} = 164-165^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ) δ 8.29 (д, J = 8.8 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.71 (д, J = 8.7 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (д, J = 8.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.96 (с, 1H, CH<sub>pyrid</sub>), 6.90 (д, J = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.88 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.71 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.11 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО- $d_6$ ) δ 180.65, 175.10, 157.37, 151.81, 147.30, 146.46, 140.95, 131.13, 130.93, 130.62, 129.55,

125.09, 123.70, 123.32, 117.21, 109.51, 107.13, 61.20, 60.51, 56.02, 15.30. ИК (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3393, 3095, 3002, 2959, 2936, 2840, 2363, 1938, 1918, 1725, 1648, 1627, 1602, 1565, 1522, 1488, 1462, 1445, 1432, 1405, 1367, 1317, 1294, 1214, 1095, 1072, 1045, 1011, 933. Массспектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 483.0550.

7-Метил-1-(4-метоксифенил)-3-(2,3,4-триметоксифенил)имидазо[1,5-а]пиридин-5,8-дион



(44d)

Твердое желтое вещество; выход 22%; Т<sub>пл.</sub> = 157-158°С; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.43 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.22 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.08 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.98 – 6.87 (м, 1H+1H, CH<sub>Ar</sub>+ CH<sub>pyrid</sub>), 3.90 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.86 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.73 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.13 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ

174.67, 161.01, 157.39, 155.45, 152.02, 148.09, 147.39, 140.92, 130.82, 129.33, 124.99, 123.79, 122.31, 117.49, 113.52, 109.49, 107.11, 61.15, 60.49, 56.00, 55.29, 15.40. MK (KBr), v, cm<sup>-1</sup>: 3634, 3566, 3429, 3418, 3107, 2997, 2957, 2938, 2839, 2566, 2325, 2041, 1936, 1859, 1717, 1650, 1627, 1602, 1573, 1529, 1500, 1479, 1461, 1415, 1367, 1322, 1310, 1296, 1255, 1213,

1180, 1138, 1096, 1086, 1026, 1005, 932. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 435.1551. Найдено: 435.1556.

#### 7-Метил-1,3-ди(тиофен-2-ил)имидазо[1,5-а]пиридин-5,8-дион (44е)



Твердое красное вещество; выход 26%;  $T_{пл.} = 190-191^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.69 (c, 1H, CH<sub>Thienyl</sub>), 8.36 (c, 1H, CH<sub>Thienyl</sub>), 7.94 (д, J =3.8 Гц, 1H, CH<sub>Thienyl</sub>), 7.87 (д, *J* = 4.9 Гц, 1H, CH<sub>Thienyl</sub>), 7.27 (с, 2H, CH<sub>Thienyl</sub>), 7.05 (с, 1H, CH<sub>pyrid</sub>), 2.14 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 173.81, 157.90, 151.19, 145.22, 142.92, 134.80, 133.57, 132.97, 131.48, 130.81, 130.62, 129.78, 128.28, 127.89, 121.42, 15.07. ИК (КВг) v, см<sup>-1</sup>: 3395, 31006, 3073,

2927, 2371, 2324, 1844, 1825, 1713, 1643, 1619, 1546, 1539, 1505, 1456, 1425, 1373, 1330, 1322, 1264, 1230, 1207, 1097, 1061, 1029, 951. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): *m/z* рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 327.0256. Найдено: 327.0567.

#### Методика синтеза соединений 45:

Раствор соединения 19 (0.5 ммоль) в NMP (5 мл) подвергали УФ-облучению при длине волны 365 нм с помощью лампы Vilber Lourmat VL-6.LM (6 W) в течение 6-20 часов. По окончанию времени, реакционную массу выливали на воду (100 мл), образующийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола, получая чистые полициклические производные 45.

# 1,3-Диметил-11-хлоро-1,3-дигидродибензо-[3,4:5,6]изохромено[7,8-d]имидазол-2,4-дион (45.1a).



Твердое желтое вещество; выход 61%;  $T_{nn} > 300$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ )  $\delta$  8.76 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.64 (д, J = 9.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.24 (д, J =7.8 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.79 (д, *J* = 9.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.61–7.47 (м, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 3.93 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.67 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 156.70, 155.34, 149.33, 129.92, 129.10, 128.94, 127.29, 127.23, 126.06,

125.23, 125.05, 124.38, 123.54, 121.20, 118.02, 116.75, 107.42, 32.98, 31.08. ИК (КВг ), v, см<sup>-</sup> <sup>1</sup>: 3442, 3129, 3076, 2967, 2894, 2628, 2377, 2153, 1806, 1736, 1703, 1653, 1612, 1552, 1476, 1460, 1446, 1424, 1403, 1350, 1301, 1257, 1216, 1148, 1115, 1044, 1032, 1018, 960, 895, 889, 806, 792, 751, 689, 587, 569. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для С<sub>20</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 365.0687. Найдено: 365.0679.

1,3-Диметил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидро-дибензо[3,4:5,6]изохромено[7,8-d]имидазол-11-карбонитрил (**45.1b**).



Твердое желтое вещество; выход 47%; Т<sub>пл</sub> = 274-275 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 9.10 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.69 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.22 (д, J = 7.6 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.99 (д, J = 8.8 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.66 – 7.57 (м, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 7.57 – 7.44 (M, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.92 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.63 (c, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 156.69, 155.37, 149.64, 134.08, 129.80, 129.09,

128.25, 126.97, 124.89, 124.81, 123.68, 122.93, 122.44, 118.70, 117.80, 116.99, 107.75, 107.53, 33.36, 31.36. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3556., 3503, 3403, 3092, 3036, 2957, 2852, 2632, 2375, 2236, 1984, 1819, 1724, 1702, 1650, 1613, 1560, 1508, 1480, 1448, 1430, 1347, 1302, 1253, 1218, 1156, 1074, 1049, 1026, 924, 899, 827, 791, 747, 690, 584. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 356.1030. Найдено: 356.1020.

1,3-Диметил-1,3-дигидробензо[3,4]тиено-[2',3':5,6]изохромено[7,8-d]имидазол-2,4-дион (**45.1***c*).

Твердое желтое вещество; выход 46%;  $T_{nn} > 300^{\circ}C$ ; <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц,

ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 8.56 (д, *J* = 7.8 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 8.28 (д, *J* = 5.7 Гц, 1Н, CH<sub>Ar</sub>), 8.07  $(\pi, J = 5.7 \Gamma \mu, 1H, CH_{Ar}), 7.61-7.47 (M, 3H, CH_{Ar}), 3.80 (c, 3H, CH_3), 3.66 (c, 3H, CH_3), 3.66$ 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ 157.23, 155.05, 149.42, 132.46, 129.09, 128.22, 128.00, 126.53, 125.95, 124.55, 124.29, 123.22, 119.40, 117.68,

116.64, 104.03, 33.46, 29.43. ИК (KBr) v, cm<sup>-1</sup>: 3434, 3088, 3005, 2956, 2921, 2853, 1848, 1727, 1701, 1607, 1560, 1473, 1446, 1560, 1343, 1320, 1274, 1253, 1221, 1195, 1142, 1079, 1051, 1016, 926, 847, 757, 743, 706, 584. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M]: 336.0563. Найдено: 336.0551.

9-Бром-1,3,6-триметил-1,3-дигидробензо[5,6]изохромено[7,8-d]имидазол-2,4-дион (45.2a).



Твердое желтое вещество; выход 53%;  $T_{nn} > 300$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 8.76 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.45 (д, J = 9.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.85 (д, J = 9.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.48 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.89 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.71 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 158.98, 155.19, 153.44, 131.78, 130.77, 127.41, 124.40, 123.66, 123.45, 122.98, 121.23, 117.78,

105.16, 99.11, 33.27, 31.02, 18.56. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3443, 3379, 3025, 2955, 2921, 2551, 1902, 1717, 1647, 1558, 1482, 1454, 1429, 1402, 1391, 1356, 1335, 1259, 1206, 1181, 1068, 1029, 1004, 987, 905, 879, 807, 750, 732, 589. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 373.0178. Найдено: 373.0182.

9-Фтор-1,3,6-триметил-1,3-дигидробензо-[5,6]изохромено[7,8-d]имидазол-2,4-дион (**45.2b**).



Твердое желтое вещество; выход 61%; T<sub>пл</sub> > 300 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (600 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 8.62–8.60 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.38 (д, J = 11.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.69– 8.67 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.44 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.91 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.71 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 159.74, 159.13, 158.12, 155.20, 153.08, 124.40, 123.83, 123.78, 122.78, 119.96, 118.88, 118.72,

109.51, 109.37, 105.32, 99.35, 33.26, 31.04, 18.60. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3420, 3103, 2898, 2641, 2552, 2008, 1906, 1844, 1705, 1660, 1559, 1462, 1430, 1400, 1381, 1360, 1339, 1241, 1202, 1121, 1032, 964, 818, 749, 590. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 313.0983. Найдно: 313.0986.

# 1,3,6-Триметил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[5,6]изохромено[7,8-d]имидазол-9карбонитрил (**45.2***c*).



Твердое желтое вещество; выход 69%;  $T_{n\pi} > 300$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (600 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  9.15 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.62 (д, J = 8.9 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.96 (д, J = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.61 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.91 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.41 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  158.77, 155.18, 154.24, 132.39, 131.88, 129.17, 125.93, 123.66, 123.23, 122.22, 122.11, 118.33,

106.77, 105.39, 99.12, 33.35, 31.10, 18.68. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3429, 3100, 2962, 2853, 2564, 2306, 2225 (СN), 1844, 1727, 1713, 1659, 1614, 1557, 1465, 1430, 1407, 1360, 1345, 1260, 1208, 1185, 1029, 986, 900, 814, 751, 672, 586. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 320.1035. Найдено: 320.1035.

1,3,6-Триметил-9-хлор-1,3-дигидробензо-[5,6]изохромено[7,8-d]имидазол-2,4-дион (45.2d).



Твердое желтое вещество; выход 60%;  $T_{IIII} = > 300$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.57 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.49 (д, J = 9.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.72 (д, J = 11.2 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.43 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.87 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.70 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (c, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  159.02, 155.19, 153.40, 130.83, 129.47, 129.25, 125.18, 124.31, 124.07, 123.61, 122.99, 122.22,

121.08, 99.15, 33.26, 31.02, 18.56. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3413, 3076, 3015, 2957, 2641, 2558, 1850, 1695, 1653, 1648, 1576, 1560, 1484, 1457, 1432, 1403, 1358, 1336, 1258, 1209, 1183, 1105, 1069, 1030, 1004, 989, 880, 810, 751, 735, 589. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 329.0687. Найдено: 329.0692.

*Метил* 1,3,6-триметил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[5,6]изохромено[7,8*d*]имидазол-9-карбоксилат (**45.2e**).



Твердое желтое вещество; выход 33%; Т<sub>пл</sub> = 256-257 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 8.98 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.52 (д, J = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.14 (д, J = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.36 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.98 (с, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.88 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.70 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C
<sup>2</sup>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ЯМР (101 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 165.44, 158.80, 155.09, 154.13, 132.71,

127.70, 127.22, 125.15, 124.30, 123.05, 121.91, 121.18, 104.87, 98.82, 51.84, 33.30, 31.06, 18.60. Ик, (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3436, 3144, 3031, 2963, 2925, 2853, 2373, 1723 1714, 1659, 1617, 1559, 1465, 1430, 1359, 1297, 1270, 1251, 1234, 1183, 1114, 1030, 975, 747, 586. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 353.1132. Найдено: 353.1127.

1,3,6-Триметил-1,3-дигидротиено[2',3':5,6]-изохромено[7,8-d]имидазол-2,4-дион (45.2f).



Твердое желтое вещество; выход 53%;  $T_{\pi\pi} > 300^{\circ}$ С. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.14 (д, J = 5.6 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.88 (д, J = 5.6 Гц, 1H, CH<sub>thienyl</sub>), 6.60 (с, 1H, CH<sub>ar</sub>), 3.71 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.33 (с, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  159.00, 154.44, 153.26, 132.37, 129.03, 127.43, 126.92, 124.56, 123.76, 120.11, 101.30, 100.46, 33.06, 29.22, 18.33. ИК (KBr), v, см<sup>-1</sup>: 3443,

3083, 3002, 2954, 2920, 2852, 2315, 1988, 1873, 1844, 1825, 1792, 1713, 1705, 1684, 1653, 1635, 1595, 1559, 1458, 1427, 1399, 1362, 1338, 248, 1171, 1125, 1069, 1024, 982, 936, 845, 809, 784, 746, 718, 670, 584. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 301.0641. Найдено: 301.0635.

#### 1,3,9,9-Тетраметил-6-фтор-3,8,9,10-тетрагидро-1Н-фенантро[9,10-d]имидазол-2,11-



дион (**45.3a**).

Твердое желтое вещество 32%; T<sub>пл</sub> = 240-241 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 8.54–8.49 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.94 (д, J = 12.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58– 7.52 (м, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.84 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.40 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.21 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (151 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ

197.31, 159.29, 157.66, 155.07, 132.99, 127.75, 123.64, 119.61, 119.04, 117.57, 117.41, 109.21, 109.06, 52.08, 32.87, 32.52, 30.78, 27.90. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3443, 3395, 3083, 2953, 2925, 2869, 2556, 1701, 1684, 1653, 1630, 1587, 1575, 1476, 1462, 1452, 1437, 1399, 1362, 1313, 1277, 1265, 1256, 1193, 1111, 977, 906, 833, 812, 646, 591. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 327.1503. Найдено: 327.1506.

6-Бромо-1,3,9,9-тетраметил-3,8,9,10-тетрагидро-1Н-фенантро[9,10-d]имидазол-2,11дион (**45.3b**).



Твердое желтое вещество; выход 27%; T<sub>пл</sub> = 200-201 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 8.38–8.35 (м, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.74 (д, J = 9.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.81 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.35 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.22 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.66 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.11 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 197.78, 155.17, 133.32, 130.67, 128.08, 127.82, 123.34, 122.94, 120.42, 119.67, 117.63,

52.18, 33.50, 33.02, 31.08, 28.19. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3432, 3060, 2954, 2925, 2867, 2549, 2373, 1707, 1667, 1648, 1633, 1610, 1560, 1473, 1451, 1427, 1395, 1365, 1304, 1284, 1251, 1219, 1170, 1139, 1085, 1048, 1026, 967, 904, 848, 802, 749, 727, 704, 668, 589, 563, 494. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 386.0624. Найдено: 386.0610.

1,3,9,9-Тетраметил-2,11-диоксо-2,3,8,9,10,11-гексагидро-1Н-фенантро[9,10-d]имидазол-6-карбонитрил (**45.3***c*).



Твердое желтое вещество; выход 45%;  $T_{\pi\pi} = 295-296$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.80 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.55 (д, J = 10.4 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.85 (д, J = 5.3 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.86 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.42 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.36 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (c, 6H, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (75 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)

CN δ 197.71, 155.14, 135.49, 132.69, 127.98, 125.65, 122.82, 122.46, 120.00, 119.09, 106.45, 52.17, 33.57, 33.07, 31.14, 28.19. ИК, (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3459, 3395, 3084, 2959, 2869, 2550, 2270, 2227, 1699, 1683, 1653, 1617, 1589, 1479, 1459, 1434, 1419, 1405, 1383, 1363, 1340, 1312, 1282, 1254, 1220, 1164, 1135, 1105, 1048, 1028, 968, 852, 830, 749, 725, 668, 650, 587, 576, 461. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для С<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 334.1550. Найдено: 334.1541.

## 1,3,9,9-Тетраметил-6-хлор-3,8,9,10-тетрагидро-1Н-фенантро[9,10-d]имидазол-2,11-дион (**45.3d**).



Твердое желтое вещество; выход 26%; T<sub>пл</sub> = 209-210 °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 8.44 (д, J = 9.0 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.23 (с, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.64 (д, J = 9.1 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.81 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.37 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.23 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.11 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 197.83, 155.17, 133.37, 129.09, 128.20, 127.68, 124.70, 123.34, 122.94,

120.28, 119.74, 52.19, 33.52, 33.02, 31.08, 28.21. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3390, 3079, 3017, 2994, 2956, 2924, 2867, 2822, 2641, 2550, 1879, 1802, 1707, 1698, 1682, 1666, 1612, 479, 1458,

1427, 1382, 1357, 1304, 1285, 1218, 1138, 1097, 1027, 971, 913, 869, 803, 751, 730, 590, 565, 510. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 343.1208. Найдено: 343.1207.

1,3,6,9,9-Пентаметил-3,8,9,10-тетрагидро-1Н-фенантро[9,10-d]имидазол-2,11-дион (**45.3**е).

Твердое желтое вещество; выход 43%;  $T_{\Pi\Pi} = 220-221$  °C. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.37 (д, J = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.04 (c, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (д, J = 8.7 Гц, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.84 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.38 (c, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.27 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (c, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (c, 6H, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  197.90, 155.28, 133.59, 130.29, 127.17, 124.89, 122.81, 122.28, 120.96,

120.48, 119.01, 52.23, 33.49, 33.00, 31.12, 28.32, 21.35. ИК, (КВг), v, см<sup>-1</sup>: 3432, 3214, 2956, 2925, 2888, 2867, 2547, 1693, 1680, 1590, 1476, 1465, 1448, 1434, 1382, 1364, 1314, 1259, 1224, 1199, 1162, 1104, 1049, 1029, 963, 854, 811, 747, 648, 589, 567. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 323.1754. Найдено: 323.1748.

#### 3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.4.

#### Получение культуры M. smegmatis APHVIII

Бактерии, выращенные на триптон-соевом агаре с гигромицином, засевают в жидкую среду Lemco-Tw (5 г/л бакто-пептона (Becton Dickinson, CША), 5 г/л порошка Lab-Lemco (Oxoid, Великобритания), 5 г/л NaCl, 0,05% Tween-80), содержащую 50 мкг/мл гигромицина и 20 нг/мл тетрациклина (индуктор транскрипции) и выращивают в термостатируемом в шейкере при 37°C при 100 об/мин до оптической плотности OD<sub>600</sub>=1,2. Затем бактериальную суспензию разводят в 20 раз и смешивают со стерильной водой и расплавленным триптон-соевым агаром в соотношении 1:9:10 (v/v) и заливают полученной смесью чашки Петри с триптон-соевым агаром.

#### Получение растворов исследуемых веществ.

На аналитических весах отвешивают приблизительно по 5 мг каждого образца, добавляют по 100 мкл DMSO, нагревают до 37°C, центрифугируют (в данном эксперименте была использована центрифуга «открытого типа» «Microspin FV 2400»), получают растворы с концентрацией 100 ммоль/л. Далее из каждого раствора отбирают по 10 мкл, добавляют по 90 мкл DMSO, центрифугируют, получают серию растворов с концентрацией 10 ммоль/л.

#### Методика проведения эксперимента.

После застывания на поверхность агара накладывают бумажные диски, содержащие антибиотик канамицин (350 мкг/диск) или канамицин и ингибитор протеинкиназ. Культуру инкубируют в термостате в течение 40 ч при 37°C. Измеряют зоны ингибирования роста культуры *M. smegmatis aphVIII*+.

#### 4. Выводы

1. Предложен общий подход к синтезу терариленов с азотсодержащими "мостиками" и гидроксильными группами у реакционного центра на основе конденсаций с участием арилглиоксалей. Разработан метод синтеза неизвестных ранее 1,2-дикетонов с 3-гидроксипиран-4-оновым фрагментом, открывающий доступ к различным гетероциклическим системам.

2. Изучено взаимодействие *N*-(2-арил)-1-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2*H*-пиран-3-ил)оксоэтил)ацетамидов с аминами и предложен метод синтеза неизвестных ранее производных пирроло[3,4-*b*]пиридин-4,5-дионов.

3. Исследовано поведение синтезированных дигетарилэтенов (терариленов) при УФоблучении. Показано, что фотоциклизация терариленов, содержащих 1,3,5гексатриеновые системы и гидроксильные группы у реакционных центров носит довольно ощий характер, что позволяет считать ее эффективным препаративным методом синтеза полициклических ароматических соединений.

4. Обнаружена фотохимическая трансформация производных имидазола, содержащих 5-гидрокси-2-метил-4*H*-пиран-4-оновый фрагмент, позволившая разработать метод синтеза неизвестных ранее имидазо[1.5-*a*]пиридин-5,8-дионов.

5. Проведены исследования спектрально-флуоресцентных свойств синтезированных терариленов. Продемонстрировано, что как исходные терарилены, содержащие кумариновые фрагменты, так и продукты их фотоциклизации являются флуоресцентами. Установлена фотоиндуцированная флуоресценция производных имидазол-2-онов, содержащих в своей структуре фрагменты 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она и 5,5диметилциклогексан-1,3-диона, в то время как исходные терарилены не обладали люминесценцией, что свидетельствует об целесообразности их дальнейшего изучения в качестве элементов оптической памяти.

6. Показано, что ряд дигетарилэтенов с пиррольным и 4,5,6,7-тетрагидроиндольным мостиками являются ингибиторами протеинкиназ и проявляют антибактериальные свойства.

142

#### 5. Список литературы.

1. Klan P. Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction Mechanisms and Efficacy / Klan P., Solomek T., Bochet C.G., Blanc A., Givens R., Rubina M., Popik V., Kostikov A., Wirz J.// *Chem. Rev.* – **2003**. – V. 113. – P. 119-191.

2. Sarker M. Photochemical Eliminations Involving Zwitterionic Intermediates Generated via Electrocyclic Ring Closure of Benzothiophene Carboxanilides / Sarker M., Shahrin T., Steinmetz M.G.// Org. Lett. – 2011. – V.13. – P.872-875.

3. Sarker M.I. Photochemical electrocyclic ring closure and leaving group expulsion from *N*-(9-oxothioxanthenyl)benzothiophene carboxamides / Sarker M.I., Shahrin T., Steinmetz M.G., Timerghazin Q.K. // *Photochem. Photobiol. Sci.*- **2013**. – V. 12. – P. 309-322.

4. Ndzeidze G.N. Reversible Triplet Excitation Transfer in a Trimethylene-Linked Thioxanthone and Benzothiophene-2-Carboxanilide that Photochemically Expels Leaving Group Anions / Ndzeidze G.N., Li L., Steinmetz M.G. // *J. Org. Chem.* – **2018**. – V.83. – P. 8995-9007.

5. Jorgensen K.B. Photochemical Oxidative Cyclisation of Stilbenes and Stilbenoids—The Mallory-Reaction / Jorgensen K.B. // *Molecules* – **2010**. – V. 15. – P. 4334–4358.

6. Lefebvre Q. Continuous flow photocyclization of stilbenes – scalable synthesis of functionalized phenanthrenes and helicenes / Lefebvre Q., Jentsch M., Rueping M.// *Beilstein J. Org. Chem.* – **2013**. – V. 9. – P. 1883–1890.

7. Vries J. G. Conversion of benzoin into 9,10-phenanthrenequinone by photocyclization / Vries J. G., Hubbard S. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1988. – I. 17. – P. 1172 –1173.

Kar S. Photolysis of *cis*- and *trans*-3,5-diphenyl-1-pyrazolines: competing trimethylene and cycloreversion pathways / Kar S., Lahiri S. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – I. 20. – P. 957–958.

9. Разумов В.Ф. Фотохимия диарилэтиленов / Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // Журнал научной и прикладной фотографии. – **2003**. – Т. 48. - №6. – С. 28-36.

 Repinec S.T. Femtosecond studies of the photoisomerization of cis-stilbene in solution / Repinec S.T., Sension R.J., Hochstrasser R.M. // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – I. 3. – P. 248-252.

11. Banares L. Ultrafast dynamics of isomerization reaction: structural effect in stilbenes / Banares L., Heikal A.A., Zewail A.H. // *J. Phys. Chem.* – **1992**. – V. 96. – I. 11. – P. 4127-4130.

12. Heikal A.A. Structural effect on the isomerization dynamics of trans-stilbenes: IVR. Microcano-nical reaction rates and the nature of the transition state / Heikal A.A., Baskin J.S., Banares L., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. A. – **1997**. – V. 101. – P. 572-590.

143

13. Fengqiang Z. Photochemical Behavior of Some *p*-Styrylstilbenes and Related Compounds: Spectral Properties and Photoisomerization in Solution and in Solid State / Fengqiang Z., Motoyoshiya J., Nakamura J., Nishii Y., Aoyama H. // *Photochem. Photobiol.* – **2006**. – V. 82. – P. 1645-1650.

14. Piers E. Improved synthesis of isogranulatimide, a G2 checkpoint inhibitor. Syntheses of Didemnimide C, Isodidemnimide A, Neodidemnimide A, 17-Methylgranulatimide, and Isogranulatimides A–C. / Britton R., Andersen R. J. // *J. Org. Chem.* – **2000**. – V. 65. – I. 2. - P. 530-535.

15. Methyl 5-Methyl-4-oxo-1, Castedo L. Derivatives of 2, 4, 5, 8, 8ahexahydrocyclopropa[c]-pyrrolo[3,2-e]indole-7-carboxylate: A Case of inverse electronic effects on the reactivity of CC-1065 derivatives / Castedo L., Delamano J., Enjo J., Fernandez J., Gra'valos D. G., Leis R., Lo'pez C., Marcos C.F., Rios A., Tojo G. // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - V.123. - I.21. - P. 5102-5103.

Enjo J. Photochemistry of tosylstilbenoids in the preparation of complex heterocyclic compounds. Synthesis of a cyclopropafuroindolone analogue of the DNA-alkylating section of the antitumor compound CC-1065 / Enjo J., Castedo L., Tojo G. // Org. Lett. – 2001. – V. 3. – I. 9. – P. 1343-1345.

 Mallory F. B. Photocyclization of stilbenes and related molecules / Mallory F. B., Mallory C. W. // Org. React. – 1984. – V. 30. – P. 1- 456.

Mallory F.B. Photochemistry of Stilbenes. 8. Eliminative photocyclization of *o* – methoxystilbenes / Mallory F.B., Rudolph M.J., Oh S.M. // *J. Org. Chem.*, - 1989. – V. 54. – I. 19. – P. 4619 – 4626.

19. Almeida J.F. Base-Induced Photocyclization of 1,2-Diaryl-1-tosylethenes. A mechanistically novel approach to phenanthrenes and phenanthrenoidsn / Almeida J.F., Castedo L., Fernandez D., Neo A.G., Romero V., Tojo G. // *Org. Lett.*, - **2003**. – V. 5. – I. 26. – P. 4939-4941.

20. Schnapperelle I. Modular synthesis of phenanthro[9,10-*c*]thiophenes by a sequence of CH activation, Suzuki cross-coupling and photocyclization reactions / Schnapperelle I., Bach T. // *Chem. Eur. J.* **– 2014**. – V. 20. – P. 9725 – 9732.

21. Grimsdale A. C. Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices / Grimsdale A. C., Leok Chan K., Martin R. E., Jokisz P. G., Holmes A.B. // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – P. 897–1091.

22. Keshtov M. L. New donor-acceptor copolymers with ultra-narrow band gap for photovoltaic application / Keshtov M. L. Godovskii D. Y., Kuklin S. A., Wang L., Konstantinov
I. O., Krayushkin M. M., Khokhlov A. R. // Doklady Chemistry. – 2016. – V. 470. – I. 2. – P. 283–288.

23. Keshtov M. L. Synthesis and optical and electrochemical properties of 5,6-bis[9-(2-decyltetradecyl)-9*H*-carbazol-3-yl]naphtho[2,1-*b*:3,4-*b*']dithiophene as a promising building block for photovoltaic applications / Keshtov M. L., Kuklin S. A., Godovskii D. Y., Konstantinov I. O., Krayushkin M. M., Peregudov A. S., Khokhlov A. R. // *Doklady Chemistry*. – **2016**. – V. 467. – I. 1. – P. 94–99.

24. Keshtov M. L. New low bandgap near-IR conjugated D–A copolymers for BHJ polymer solar cell applications / Keshtov M. L., Kuklin S. A., Radychev N. A., Nikolaev A. Y., Ostapov I. E., Krayushkin M. M., Sharma G. D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2016**. – V. 18. – I. 12. – P. 8389–8400.

25. Schroeder B. C. Benzotrithiophene Co-polymers with High Charge Carrier Mobilities in Field-Effect Transistors / Schroeder B. C., Nielsen C. B., Kim Y. J., Smith J., Huang Z., Durrant J., Watkins S. E., Song K., Anthopoulos T. D., McCulloch I. // *Chem. Mater.* – **2011**. – V. 23. – P. 4025 –4031.

26. Reichardt C. Electrophilic Aromatic Substitution / Reichardt C. // Angew. Chem. – 1991.
– V. 103. – P. 115-116.

Kobayashi Y. Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-K252a / Kobayashi Y. Fujimoto T.,
Fukuyama T. // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – V. 121. – P. 6501-6502.

28. McQuade D.T. Continuous synthesis of pyridocarbazoles and initial photophysical and bioprobe characterization / McQuade D. T., O'Brien A. G., Dorr M., Rajaratnam R., Eisold U., Monnanda B., Nobuta T., Lohmannsroben H.-G., Meggers E., Seebergera P.H. // *Chem. Sci.* – **2013**. – V. 4. – P. 4067–4070.

29. Meggers E. From Conventional to Unusual Enzyme Inhibitor Scaffolds: The Quest for Target Specificity / Meggers E. // Angew. Chem., Int. Ed. – **2011**. – V. 50. – P. 2442-2448.

30. Feng L. Structurally sophisticated octahedral metal complexes as highly selective protein kinase inhibitors / Feng L., Geisselbrecht Y., Blanck S., Wilbuer A., Atilla-Gokcumen G. E., Filippakopoulos P., Kräling K., Celik M. A., Harms K., Maksimoska J., Marmorstein R., Frenking G., Knapp S., Essen L.-O., Meggers E. // J. Am. Chem. Soc. – **2001**. – V. 133. – P. 5976-5986.

31. Bach T. Photochemical reactions as key steps in natural product synthesis / Bach T., Hehn J.P. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2011. – V. 50. – P. 1000-1045.

32. Grimshaw J. Photocyclisation of 2-halogenobenzanilides: an extreme example of halogen atom, solvent, and isomer dependence. A practical phenanthridine synthesis / Grimshaw J., Silva A. P. // J. Chem. Soc., Chem.Commun. – 1980. – I.80. – P. 302-303.

33. Skonieczny K. Photochemical conversion of phenanthro[9,10-*d*]imidazoles into  $\pi$ -expanded heterocycles / Skonieczny K., Gryko D. T. // *J. Org. Chem.* – **2015**. – V. 80. – P. 5753–5763.

34. Kumar S. A New and concise synthesis of 3-hydroxybenzo[*c*]phenanthrene and 12-hydroxybenzo[*g*]chrysene, useful intermediates for the synthesis of fjord-region diol epoxides of benzo[*c*]phenanthrene and benzo[*g*]chrysene / Kumar S. // *J. Org. Chem.*- **1997**. – V. 62. – P. 8535-8539.

35. Castor K. J. A platinum (II) phenylphenanthroimidazole with an Extended side-chain exhibits slow dissociation from a c-Kit G-Quadruplex / Castor K. J., Liu Z., Fakhoury J., Hancock M., Mittermaier A., Moitessier N., Sleiman, H. F. // *Chem. Eur. J.* – **2013**. – V.19. – P. 17836-17845.

36. Wang K. New multifunctional phenanthroimidazole–phosphine oxide hybrids for high-performance red, green and blue electroluminescent devices / Wang, K., Wang S., Wei J., Chen S., Liu D., Liu Y., Wang Y. // *J. Mater. Chem. C.* – **2014**. – V. 2. – P. 6817-6826.

37. Francke R. Optimizing electron transfer mediators based on arylimidazoles by ring fusion: synthesis, electrochemistry, and computational analysis of 2-aryl-1-methylphenanthro[9,10-*d*]imidazoles / Francke R., Little R. D. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2014**. – V. 136. – P. 427-435.

38. Liu J. One-pot synthesis of benzimidazo[1,2-*f*]phenanthridines by cascade palladium-catalyzed N-arylation and intramolecular C–H coupling / Liu J., Zhang N., Yue Y., Liu G., Liu R., Zhang Y., Zhuo K. // *Eur. J. Org. Chem.* – **2013.** – P. 7683-7687.

39. Grimshaw J. Electrochemical reactions. Part 24. Reductive cyclisation of i-(2-halogenophenyl)-j-phenyl compounds: a general reaction / Grimshaw J., Hamilton R., Trocha-Grimshaw J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – **1982**. – P. 229-234.

40. Li Z. Photocyclodehydrofluorination / Li Z., Twieg R.J. // *Chem. Eur. J.* **– 2015**. – V. 21. – P. 15534 – 15539.

41. Nakagawa H. Synthesis and photochemical reactions of photochromic terarylene having a leaving methoxy group / Nakagawa H., Kawai S., Nakashima T., Kawai T. // Org. Lett. – 2009. – V. 11. – I. 7. – P. 1476-1478.

42. Zander, M. Zur Photolumineszenz von Benzologen des Thiophens / Zander, M. // Z. Naturforsch. – 1985. – V. 40a. – P. 497-502.

43. Nakagawa H. Subsequent chemical reactions of photochromic 4,5dibenzothienylthiazoles / Nakagawa H., Nakashima T., Kawai T. // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – P. 4493-4500

146

44. Nakashima T. Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone / Nakashima T., Tsuchie K., Kanazawa R., Li R., Iijima S., Galangau O., Nakagawa H., Mutoh K., Kobayashi Y., Abe J., Kawai T. // J. Am. Chem. Soc. – **2015**. – V. 137. – P. 7023–7026.

45. Purbrick M. D. Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: Fundamentals and applications / Purbrick M. D. ed. Fouassier J.-P. // Hanser Publishers: Munich. - **1995**.

46. Crivello J. V. Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization / Crivello J. V. // Wiley: New York - **1998**.

47. Wallraff G. M. Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features / Wallraff G. M., Hinsberg, W. D. // *Chem. Rev.* – **1999**. – V. 99. – P. 1801–1822.

48. Yue X. Selective cell death by photochemically induced pH imbalance in cancer cells / Yue X., Yanez C. O., Yao S., Belfield K. D. // J. Am. Chem. Soc. – **2013**. – V. 135. – P. 2112–2115.

49. Irie M. Diarylethenes for Memories and Switches / Irie M. // *Chem. Rev.* – **2000**. – V. 100. – P. 1685–1716.

50. Fukaminato T. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: memories, switches, and actuators / Fukaminato T., Matsuda K., Kobatake S. // *Chem. Rev.* – **2014**. – V. 114. P. 12174–12277.

Fukumoto S. Photon-quantitative reaction of a dithiazolylarylene in solution / Fukumoto
 S., Nakashima T., Kawai T. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2011. – V. 50. – P. 1565–1568.

52. Li R. Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes / Li R., Nakashima T., Kanazawa R., Galangau O., Kawai T. // *Chem. Eur. J.* – **2016**. – V. 22. – P. 16250 – 16257

53. Galangau O. Dual photochemical bond cleavage for a diarylethene-based phototrigger containing both methanolic and acetic sources / Galangau O., Delbaere S., Ratel-Ramond N., Rapenne G., Li R., Dela Cruz Calupitan J.P, Nakashima T., Kawai T. // *J. Org. Chem.* – **2016**. – V. 81. – P. 11282–11290.

54. Li R. A self-contained photoacid generator for super acid based on photochromic terarylene / Li R., Nakashima T., Kawai T. // *Chem. Commun.* – **2017**. – V. 53. – P. 4339–4341.

55. Crivello J.V. Photoinitiators for free radical, cationic and anionic photopolymerization / Crivello J.V. // Wiley: New York - **1998**.

56. Kohse S. Photoswitching of enzyme activity by laser-induced pH-jump / Kohse S., Neubauer A., Pazidis A., Lochbrunner S., Kragl U. // J. Am. Chem. Soc. – **2013**. – V. 135. – P. 9407–9411.

147

57. Gates B.G. New approaches to nanofabrication: molding, printing, and other techniques / Gates B.G., Xu Q., Stewart M., Ryan D., Willson C.G., Whitesides G.M. // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – P. 1171–1196.

58. Nayak M.K. Direct and water-mediated excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) from phenol OH to carbon atoms of extended *ortho*-substituted biaryl systems / Nayak M.K., Wan P. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – **2008**. – V. 7. - P. 1544–1554

59. Park S. Imidazole-based excited-state intramolecular proton-transfer materials: synthesis and amplified spontaneous emission from a large single crystal / Park S., Kwon O.-H., Kim S., Park S., Choi M.-G., Cha M., Park S. Y., Jang D.-J. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2005**. – V. 127. – P. 10070–10074.

60. Stueber G. J. Ultraviolet Stabilizers of the 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine Class: Structural and Spectroscopic Characterization / Stueber G. J., Kieninger M., Schettler H., Busch W., G"oller B., Frnke J., Kramer H. E. A., Hoier H., Henkel S., Fischer P., Port H., Hirsch T., Rytz G., Birbaum J.-L. // J. Phys. Chem. – **1995**. – V. 99. – P. 10097–10109;

61. Pla-Dalmau A. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazoles, benzoxazoles, and benzimidazoles for plastic scintillation applications / Pla-Dalmau A. // *J. Org. Chem.* – **1995**. – V. 60. – P. 5468–5473.

62. Badawey E. Nonsteroidal antiinflammatory agents - Part 1: Antiinflammatory, analgesic and antipyretic activity of some new 1-(pyrimidin-2-yl)-3-pyrazolin-5-ones and 2-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5,6,7-hexahydro-3*H*-indazol-3-ones / Badawey E., El-Ashmawey I.M. // *Eur. J. Med. Chem.* – **1998**. – V. 33. – P. 349-361.

63. Behr L.C The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings / Behr L.C. Fusco R., Jarboe C.H., ed. Willey R.H. // Interscience, New York, NY, USA - 1967.

64. Bailey D.M. 3,4-Diphenyl-1*H*-pyrazole-1-propanamine antidepressants / Bailey D.M., Hansen P.E., Hlavac A.G., Baizman E.R., Pearl J., Defelice A.F., Feigenson M.E. / *J. Med. Chem.* – **1985**. – V. 28. – P. 256-260.

65. Mahajan R.N. Syntheses and biological activity of heterocycles derived from 3-methoxy-1-phenyl-1*H*-pyrazole-5-carboxylate / Mahajan R.N., Havaldar F.H., Fernandes P.S. // *J. Indian Chem. Soc.* – **1991**. – V. 68. – P. 245-246.

66. Srivastava B.K. Diaryl dihydropyrazole-3-carboxamides with significant In vivo antiobesity activity related to CB1 receptor antagonism: synthesis, biological evaluation, and molecular modeling in the homology model / Srivastava B.K., Joharapurkar A., Raval S., Patel J.Z., Soni R., Raval P., Gite A., Goswami A., Sadhwani N., Gandhi N. // *J. Med. Chem.* – **2007**. – V. 50. – P. 5951-5966.

67. Wang Q. One-pot synthesis of 2*H*-phenanthro[9,10-*c*]pyrazoles from isoflavones by two dehydration processes / Wang Q., Zhang Z., Du Z., Huaa H., Chen S. // *Green Chem.* – **2013**. – V.15. – P. 1048-1054.

68. Zhang Z. T. A Concise one-pot synthesis of 3,4-diaryl-1*H*-pyrazoles from natural isoflavones and hydrazine hydrate / Zhang Z. T., Tan D. J., Xue D. // *Helv. Chim. Acta.* – 2007. – V. 90. – P. 2096-2108.

69. Xue P. Synthesis of Dibenzo[*f*,*h*][1,2,4]triazolo[3,4-*b*]quinazolines via a two-step route with water as the only by-product / Xue P., Du Z., Wang T., Zhang Z. // *Synthesis*. – **2015**. – V. 47. – P. 3385–3391.

70. Zhang Z.T. Microwave irradiation for accelerating synthesis of [1,2,4]triazole[4,3-a]-pyrimidines based on isoflavones / Zhang Z.T., Xie J., Zhu M.L., Xue D. // Synlett. – 2010. – V.
12. – P. 1825-1827.

71. Wei W. Synthesis of polybenzoquinazolines via an intramolecular dehydration of photocyclization / Wei W., Li C., Wang T., Liu D., Zhang Z. // *Tetrahedron.* – 2016. – V. 72. – P. 5037-5046.

72. Olivera R. A novel approach to phenanthro[9,10-*d*]pyrimidines via an intramolecular Stille-type biaryl coupling reaction / Olivera R., Pascual S., Herrero M., SanMartin R., Dominguez E. // *Tetrahedron Lett.* – **1998**. – V. 39. – P. 7155-7158.

73. Olivera R. Phenyliodine(III)bis(trifluoroacetate) mediated synthesis of phenanthro[9, 10d] fused isoxazoles and pyrimidines / Olivera R., SanMartin R., Pascual S., Herrero M., Dominguez E. // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. – P. 3479-3480.

74. Kadiyala R.R. Computed CH acidity of biaryl compounds and their deprotonative metalation by using a mixed lithium/zinc-TMP base / Kadiyala R.R., Tilly D., Nagaradja E., Roisnel T., Matulis V. E., Ivashkevich O. A., Halauko Y. S., Chevallier F., Gros P. C., Mongin F.// *Chem. Eur. J.* – **2013**. – V. 19. – P. 7944-7960.

Nayak M. K. Direct and water-mediated excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) from phenol OH to carbon atoms of extended ortho-substituted biaryl systems / Nayak M. K., Wan P. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2008. – V. 7. – P. 1544-1554.

76. Takeo S. A new route to polycondensed aromatics: photolytic formation of triphenylene and dibenzo[*fg*,*op*]naphthacene ring systems / Nakeo S., Shigeru S., Kazuo H. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1971**. – V. 44. – P. 2484-2490.

77. Li L. Photochemical electrocyclization and leaving group expulsion with a naphthothiophene-2-carboxanilide linked to a chromophore / Li L., Ndzeidze G.N., Steinmetz M.G. // *Tetrahedron.* – **2019**. – V.75. – P. 70-83

149

78. Komogortsev A. N. Three-component condensation of iminoazolidines with aldehydes and 5-aminopyrazole / Komogortsev A. N. Lichitsky B. V., Dudinov A. A., Krylov K. S., Bogacheva A. M., Kobeleva O. I., Barachevskii V. A., Krayushkin M. M. // *Mendeleev Communications.* – **2013**. – V. 23. – I. 4. – P. 222-223.

79. Личицкий Б. В. Трехкомпонентная конденсация производных 3-аминотиофена с изатинами и кислотой Мельдрума. Синтез 2,5'-диоксо-3'-фенил-5',6'-дигидро-4'*H*-спиро[индолин-3,7'-тиено[3,2-*b*]пиридин]-2'-карбоновых кислот / Личицкий Б. В. Белый Р. М., Комогорцев А. Н., Дудинов А. А., Краюшкин М. М. // *Изв. АН. Сер. хим.* – **2013**. – Т. 62. - №. 4. – С. 1025-1031.

Личицкий Б. В. Многокомпонентная конденсация 4-гидрокси-6-метил-1*H*-пиридин 2-она с карбонильными соединениями и кислотой Мельдрума / Личицкий Б. В., Осипов
 А. О., Комогорцев А. Н., Дудинов А. А., Краюшкин М.М. // Изв. АН, Сер. хим. – 2014. – Т.
 63. - № 2. – С. 457-461.

81. Личицкий Б. В. Многокомпонентная конденсация производных 1,2дигидропиразол-3-она с карбонильными соединениями и кислотой Мельдрума / Личицкий
Б. В., Осипов А. О., Комогорцев А. Н., Дудинов А. А., Краюшкин М. М. // Изв. АН, Сер. хим. – 2015. – Т. 64. - № 5. – С. 1083-1088.

82. Mityanov V. S. Condensation of imidazole *N*-oxide with Meldrum's acid and aldehydes: a new method for C2-functionalization of 2-unsubstituted imidazole *N*-oxides / Mityanov V. S., Kutasevich A. V., Krayushkin M. M., Lichitsky B. V., Dudinov A. A., Komogortsev A. N., Kuzmina L. G. // *Tetrahedron Lett.* – **2016**. – V. 57. – I. 48. – P. 5315–5316.

83. Личицкий Б. В. Многокомпонентная конденсация 6-ацетил-5,7-дигидрокси-4метилхромен-2-она с альдегидами и кислотой Мельдрума / Личицкий Б. В., Шорунов С. В., Осипов А. О., Комогорцев А. Н., Дудинов А. А., Краюшкин М. М. // Изв. АН, Сер. хим. – 2017. – Т. 66. - № 5. - С.886-890.

84. Горбунов Ю. О. Синтез конденсированных фурилуксусных кислот на основе многокомпонентной конденсации гетероциклических енолов с арилглиоксалями и кислотой Мельдрума / Горбунов Ю. О., Личицкий Б. В., Комогорцев А. Н., Митянов В. С., Дудинов А. А., Краюшкин М. М. // Химия гетероцикл. соединений. – **2018**. – V.54. – I.7. – Р. 692–695

85. Wang H. GAP chemistry for pyrrolyl coumarin derivatives: a highly efficient one-pot synthesis under catalyst-free conditions / Wang H., Liu X., Feng X., Huang Z., Shi D. // *Green Chem.* – **2013**. – V. 15. – P. 3307-3311.

86. Bavadi M. Novel pyrrole derivatives bearing sulfonamide groups: Synthesis in vitro cytotoxity evaluation, molecular docking DFT study / Bavadi M., Niknam K., Shahraki O. // J. *Mol. Struct.* – **2017**. – V. 1146. – P. 242-253.

87. Mehrabi H. An efficient synthesis of pentasubstituted pyrroles: one-pot four-component reaction of arylamine, acetylenedicarboxylate, arylglyoxal, and symmetrical 1,3-dicarbonyl compouds / Mehrabi H., Alizadeh-Bami F., Ranjbar-Karimi R. // *J. Iran Chem. Soc.* – **2018**. – V. 15. – P. 1961-1967.

 Karamthulla S. Synthesis of pentasubstituted pyrroles via catalyst-free multicomponent reaction / Karamthulla S., Pal S., Khan N., Choudhury L. // Synlett – 2014. – V. 25. – P. 1926-1936.

89. Shao J. Highly efficient synthesis of polysubstituted 2-aminopyrroles via a multicomponent domino reaction / Shao J., Ke D., Shu K., Chen E., Yu Y., Chen W. // Synlett – 2018. – V. 29. – P. 922-927.

90. Ovchinnikova V.V. Recyclization of dimedone adduct with 2-(2-oxo-2-phenylethylidene)propanedinitrile in the reaction with N-nucleophiles / Ovchinnikova V.V., Andin A.N. // *Russ. J. Org. Chem.* – **2013** – V. 49. – I. 7. – P. 1082-1085.

91. Wang H.-Y. Efficient synthesis of functionalized dihydro-1*H*-indol-4(5*H*)-ones via one pot three component reaction under catalyst-free conditions / Wang H.-Y., Shi D.- Q. // ACS *Comb. Sci.* – **2013**. – V. 15. – P. 261-266.

92. Wang S.-S. Three-component domino [3+2] heterocyclization leading to pyran-3-yl-substituted fused pyrroles / Wang S.-S., Zhu Q.-W., Liu S., Yang Y., Wang Z.-T., Jiang S., Tu S.-J. // *Res. Chem. Intermed.* - **2015**. – V. 41. – P. 2879-2889.

93. Mishra R. Multicomponent reaction of arylglyoxal, 4-hydroxycoumarin, and cyclic 1,3-C,N-binucleophile-directed synthesis of fused five- and six- membered N-heterocycles / Mishra R., Panday A. K., Choudhury K.H., Pal J., Subramanian R., Verma A. // *Eur. J. Org. Chem.* – **2017**. – V. 19. – P. 2789-2800.

94. Shaker R. M. 5-aminouracil as a building block in heterocyclic synthesis: Part IV. Onepot synthesis of 1H-Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine-2,4(3H,7H)-dione derivatives using controlled microwave heating / Shaker R.M., Sadek K.U., Hafez E. A., Elrady M.A. // *Z. Naturforsh. B.* – **2011**. – V. 66. – I. 8. - P. 843-849.

95. Wei J. Microwave-assisted three-component reactions for regioselective synthesis of functionalized benzo[*e*]indoles./ Wei J., Tang D., Zhao X., Hao W., Jiang B. // *J. Heterocyclic Chem.* – **2017**. – V. 54. – P. 3403-3409.

96. Sabegh M. A. One-pot, three component synthesis of a series of new bis-pyrrolo[2,3*d*]pyrimidines in the presence of TPAB under reflux conditions / Sabegh M. A., Khalafy J., Etivand N. // *J. Heterocyclic. Chem.* – **2018**. – V. 55. – P. 2610-2618.

97. Yang X. Catalyst-free three-component approach to efficient synthesis of chromeno[4,3-b]pyrrol-4(1*H*)-one derivatives / Yang X., Zheng L., Chen Z., Zhong W. // Synth. Commun. –
2018. – V. 48. – I. 8. – P. 929-935.

98. Yahyavi H. Iodine-catalyzed tandem oxidative coupling reaction: a one-pot strategy for the synthesis of new coumarin-fused pyrroles / Yahyavi H., Heravi M.M., Mahdavi M., Foroumadi A. // *Tetrahedron Lett.* – **2018**. – V. 59. – P. 94-98.

99. Quiroga J. Generation of pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines. Unexpected producted in the multicomponent reaction of 6-aminopyrimidines, dimedone, and arylglyoxal / Quiroga J., Acosta P.A., Cruz S., Abonia R., Insuasty B., Nogueras M. // *Tetrahedron Lett.* – **2010**. – V. 51. – P. 5443-5447.

100. Bayat M. A catalyst-free approach to regioselective synthesis of multi-functional 1*H*-pyrrolo[1,2- $\alpha$ ]fused[1,3]diazaheterocycle using ketene dithioacetals in water-ethanol media / Bayat M., Nasri S. // *Tetrahedron Lett.* – **2017**. – V. 58. – 3107-3111.

101. Javahershenas R. A new synthesis of pyrrolo[3,2-*d*]pyrimidine derivatives by a one-pot, three-component reaction in the presence of L-proline as an organocatalyst / Javahershenas R., Khalafy J. // *Heterocycl. Commun.* – **2018**. – V. 41. – I. 1. – P. 37-41

102. Naidu P.S. Reductive alkylation of a-keto imines catalyzed by PTSA/FeCl<sub>3</sub>: synthesis of indoles and 2,3-biindoles / Naidy P.S., Kolita S., Sharma M., Bhuyan P.J. // *J. Org. Chem.* – **2015**. – V. 80. – P. 6381-6390.

103. Lin W. Microwave-assisted regioselective synthesis of 3-functionalized indole derivatives via three-component domino reaction / Lin W., Zheng Y., Xun Z., Huang Z., Shi D. // ACS Comb. Sci. – 2017. – V. 19. – P. 708-713.

104. Mishra R. Synthesis of fused pyrroles containing 4-hydroxycoumarins by regioselective metal-free multicomponent reaction / Mishra R., Jana A., Panday A.K., Choudhury L.H. // *Org. Biomol. Chem.* – **2018**. – V. 16. – P. 3289-3302.

105. Chen D. Regioselective synthesis of 1,6-dihydropyrrolo[2,3-g]indazole derivatives *via* three-component domino reaction / Chen D., Li L., Liu J., Wei M., Chu R., An Q., Zhang M. // *J. Heterocyclic Chem.* – **2018**. – V. 55. – P. 2951-2958.

106. Mehrabi H. Catalyst-free synthesis of 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles from arylamins, benzonitriles, arylglyxals, and Meldrum's acid / Mehrabi H., Alizadeh-Bami F., Ranjbar-Karimi R. // *Tetrahedron Lett.* – 2018. – V. 59. – P. 1924-1927.

107. Balwe S. G. A pot-economical and green synthesis of novel (benzo[*d*]imidazo[2,1-*b*]thiazol-3-yl)-2*H*-chromen-2-one in ethanol-PEG-600 under catalyst-free conditions / Balwe S. G., Lim K.T., Cho B.G., Jeong Y.T. // *Tetrahedron Lett.* – **2017** – V. 73. – P. 3564-3570.

108. Saha A. Lemon juice mediated multicomponent reactions for the synthesis of fused imidazoles / Saha A., Jana A., Choudhury L.H. // New J. Chem. – **2018**. – V. 42. – P. 17909-17922.

109. Gozalishvili L. L. A rapid and facile synthesis of new spiropyrimidines from 5-(2-arylethylidene-2-oxo)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6-triones / Gozalishvili L. L., Beryozkina T. V., Omelchenko I. V., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Kolos N.N. // *Tetrahedron.* – 2008. – V. 64. – P. 8759-8765.

Kolos N.N. Reaction of 4-hydroxycoumarin with arylglyoxals and ureas / Kolos N.N.,
Gozalishvili L.L., Sivokon E.N., Knyazeva L.V. // *Russ. J. Org. Chem.* – 2009. – V. 45. – I. 1. –
P. 119-125.

111. Kanakaraju S. An efficient one-pot three-component synthesis of imidazole-2-ones using [Bmim]BF<sub>4</sub> ionic liquid / Kanakaraju S., Prasanna B., Venkatanarayana P., Chandramouli G.V.P. // J. Iran Chem. Soc. – 2012. – V. 9. – P. 933-937.

112. Kolos N. N. One-pot synthesis of imidazopyrazole derivatives / Kolos N. N., Kibkalo B.
V., Zamigaylo L. L., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64. – I.
4. – P. 864-871.

113. Karamthulla S. Microwave-assisted synthesis of novel 2,3-disubstituted imidazo[1,2- $\alpha$ ]pyridines via one-pot three component reactions / Karamthulla S., Khan Md., Choudhury L.H. // *RSC Adv.* – **2015**. – V. 5. – P. 19724-19733.

114. Peshkov V.A. Three-component reaction of a 2-aminoazine, a 2-oxoaldehyde, and a cyclic 1,3-dicarbonyl compound for a the synthesis of imidazo[1,2- $\alpha$ ]azine derivatives / Peshkov V.A., Peshkov A.A., Pereshivlo O.P., Hecke K.V., Zamigaylo L.L., Eycken E.V., Gorobets N. // *ACS Comb. Sci.* - **2015**. – V. 39. – P. 166-169.

115. Wang J. Construction of benzo[*d*]imidazo[2,1-*b*]thiazole derivatives via a simple multicomponent domino cyclization / Wang J., Zhang W., Zhao Z., Mao J., Guo C. // *Res. Chem. Intermed.* - **2018**. – V. 44. – P. 613-628.

116. Karamthulla S. "On-water" synthesis of novel trisubstituted 1,3-thiazoles via microwaveassisted catalyst-free domino reactions / Karamthulla S., Pal S., Khan Md.N., Choudhury L.H. // RSC Adv. - 2014. - V. 4. - P. 37889-37899.

117. Jahanshahi R. Heteropolyacid anchored on SBA-15 functionalized with 2-aminoethyl dihydrogen phosphate: a novel and highly efficient catalyst for one-pot, three-component

synthesis of trisubstituted 1,3-thiazoles / Jahanshahi R., Akhlaghinia B. // Res. Chem. Intermed. – 2018. – V. 44. – P. 2451-2474

118. Shaterian H. R.  $Fe_3O_4$ @vitamin B<sub>1</sub> as a sustainable superparamagnetic heterogeneous nanocatalyst promoting green synthesis of trisubstituted 1,3-thiazole derivatives / Shaterian H. R., Molaei P. // *Appl. Organometal. Chem.* – **2019**. – V. 33. - P. 4964-4977.

119. Alizadeh-Bami F. One-pot three-component reaction of arylglyoxals with acetylthiourea and Meldrum's acid or barbituric acid for synthesis of new 2-acetamido-4-arylthiazol-5-yl derivatives / Alizadeh-Bami F., Mehrabi H., Ranjbar-Karimi R. // J. Sulfur Chem. – 2019. – V. 40. – I. 5. – P. 469-478

120. Sahora M. Acetic acid mediated regioselective synthesis of 2,4,5-trisubstituted thiazoles by a domino multicomponent reaction / Sahora M., Khurana J.M. // New J. Chem. – 2019. – V. 43. – P. 8644-8650.

121. Alizadeh A. Regioselective one-pot synthesis of functionalized 6,7-dihydro-1H-indol-4(5H)-ones / Alizadeh A., Bayat F. // J. Chem. Res. – 2015. – V. 39. – P. 166-169.

122. Горбунов Ю.А. Синтез замещенных бензофуранов конденсацией арилглиоксалей с енолами и фенолами / Комогорцев А.Н., Митянов В.С., Личицкий Б.В., Дудинов А.А., Лысенко К.А., Краюшкин М.М. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2018. – 3. – С. 504-509.

123. Ang K.P. Ionization constants of some hydroxy-pyrones at 25 °C / Ang K.P. Tan S.F. //
J. Chem Soc., Perkin Trans. 2. – 1979. – P. 1525-1526

Bal'on Ya. G. Reaction of hydroxymethyl aryl ketones with aromatic hydrocarbons /
Bal'on Ya. G., Smirnov V. A. // J. Org. Chem. USSR, (English Translation). – 1990. – V. 26. –
P. 1712-1715

125. Arfavi-Safari M. A highly efficient protocol for the synthesis of new 3-(α-aroylamido)-4-hydroxycoumarin derivatives using SnCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanoparticles under solvent-free conditions / Arfavi-Safari M., Anaraki-Ardakani H., Badri R., Tahanpesar E. // *J. Chem. Res.* – **2017**. – V. 41. – P. 321-324.

126. Obydennov D. L. Bio-based triacetic acid lactone in the synthesis of azaheterocycles via a ring-opening transformation / Obydennov D. L., El-Tantawy A.I., Sosnovskikh V.Ya. // New J. Chem. – 2018. – V. 42. – P. 8943–8952.

127. Yan L. Palladium-catalyzed tandem N–H/C–H arylation: regioselective synthesis of *N*-heterocycle-fused phenanthridines as versatile blue-emitting luminophores / Yan L., Zhao D., Lan J., Cheng Q., Cuo Q., Li X., Wu N., You J. // *Org. Biomol. Chem.* – **2013**. – V. 11. – P. 7966-7977.

128. Zheng L. Modular Assembly of Ring-Fused and π-Extended Phenanthroimidazoles via
C–H Activation and Alkyne Annulation / Zheng L., Hua R. // J. Org. Chem. – 2014. – V. 79. –
P. 3930-3936.

 Chen C. Modular Synthesis of Benzimidazole-Fused Phenanthridines from 2-Arylbenzimidazoles and o-Dibromoarenes by a Palladium-Catalyzed Cascade Process / Chen C., Shang G., Zhou J., Yu Y., Li B., Peng J. // Org. Lett. – 2014. – V. 16. – P. 1872-1875.

130. Skonieczny K. Photochemical Conversion of Phenanthro[9,10-d]imidazoles into πExpanded Heterocycles / Skonieczny K., Gryko D.T. // *J. Org. Chem.* – 2015. – V. 80. – 57535763.

131. Karthik Sh. Synthesis and photophysics of extended  $\pi$ -conjugated systems of substituted 10-aryl-pyrenoimidazoles / Karthik Sh., Ajantha J., Nagaraja C. M., Easwaramoorthi Sh., Gandi Th. // *Org. Biomol. Chem.* – **2014**. – V. 14. – P. 10255-10266.

132. Skonieczny K. How to reach intense luminescence for compounds capable of excited-state intramolecular proton transfer? / Skonieczny K., Yoo J., Larsen J.M., Espinoza E.M., Barbasiewicz M., Vullev V.I., Lee Ch., Gryko D.T. // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22. – P. 7485-7496.

133. Yu T. Phenanthro[9',10':4,5]imidazo[2,1-*a*]isoquinoline derivatives containing phenoxazine moiety: Synthesis and photophysical properties / Yu T., Li X., Zhao Yu., Yang Q., Ya L., Zhang H., Li Zh. // J. Photochem. Photobiol. A. – 2018. – V. 360. – 58-63.

134. Barton D. H. R. Photochemical transformations. Part 35. A simple synthesis of racemic terrain/ Barton D. H. R., Hulstof L.A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. – **1977**. – P. 1103-1105.

135. McGilvray K.L. Facile Photochemical Synthesis of Unprotected Aqueous Gold
Nanoparticles/ McGilvray K.L., Decan M.R., Wang D. Scaiano J.C. // J. Am. Chem. Soc. – 2006.
– V.128. – P. 15980-15981.

136. Елизаров С.М. Идентификация сайтов фосфорилирования
аминогликозидфосфотрансферазы VIII *Streptomycesrimosus* / Елизаров С.М., Алексеева
М.Г., Новиков Ф.Н., Чилов Г.Г., Маслов Д.А., Даниленко В.Н. // *Биохимия*. - 2012. -77. -11.
- С. 1504 – 1512.

137. Елизаров С.М. / Зависимость активности аминогликозид-3'-фосфотрансферазы типа VIII от серин-треонин-пртеинкиназ у *Streptomyces rimosus* / Елизаров С.М., Сергиенко О.В., Сизова И.А., Даниленко В.Н. // Молекулярная биология - 2005.- 39.- 2.-С.1-19.

Lakowitz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy / Lakowitz J. R. // 3 ed.
 Singapore: Springer Science + Business Media. – 2006.

## 6. Приложение.



Спектрально-флуоресцентные свойства.

Рис.1. Спектры абсорбции (1,2), и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 525$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 415$  нм (4) для соединений **19.3d** (1) и **45.3b** (2,3,4) в NMP.



**Рис.2**. Спектры абсорбции (1,2), и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 505$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 415$  нм (4) для соединений **19.3h** (1) и **45.3d** (2,3,4) в NMP.



Рис.3 Спектры абсорбции (1,2), и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 503$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 405$  нм (4) для соединений **19.3f** (1) и **45.3c** (2,3,4) в NMP.



Рис.4.. Спектры абсорбции (1,2), и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 500$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 410$  нм (4) для соединений **19.3с** (1) и **45.3е** (2,3,4) в NMP.



Рис.5. Спектры абсорбции (1,2), и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 503$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 450$  нм (4) для соединений **19.2с** (1) и **45.2а** (2,3,4) в NMP.



Рис.6. Спектры абсорбции (1,2), и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 500$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 445$  нм (4) для соединений **19.2g** (1) и **45.2d** (2,3,4) в NMP.



Рис.7. Спектры абсорбции (1,2), и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda = 500$  нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex} = 425$  нм (4) для соединений **19.2e** (1) и **45.2c** (2,3,4) in NMP.



Рис.8 Спектры абсорбции (1,2), и возбуждения флуоресценции, измеренные при  $\lambda$  = 493 нм (3), а также спектры флуоресценции при  $\lambda_{ex}$  = 437 нм (4) для соединений **19.2h** (1) и **45.2e** (2,3,4) в NMP.